Ein Beitrag zur

Kenntniss der Diamidoxime.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 24. November 1890

VON

William Zinkeisen

aus Glasgow.

OPPONENTEN:

Hr. Dr. phil. J. Biedermann.
- Dr. phil. H. Zimmer.
- Cand. phil. B. Schwarz.

BERLIN.

BUCHDRUCKEREI VON GUSTAV SCHADE (OTTO FRANCKE).

LINIENSTRASSE 158.

Seinem Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Theoretischer Theil.

Säureamide entstehen, wenn der Wasserstoff des Ammoniaks durch einbasische Säurereste vertreten wird; unter gewissen Umständen findet auch ein derartiger Austausch gegen zweibasische Säurereste unter Bildung von Imiden statt.

In ähnlicher Weise kann die Amidgruppe an Stelle der Hydroxyle ein- oder mehrbasischer Säuren treten, in welchem Falle ebenfalls Amide gebildet werden.

Aus einem derartigen Austausche ergeben sich zunächst zwei Reihen von Derivaten: die Amidverbindungen einbasischer und diejenigen mehrbasischer Säuren, wovon die zweite Gruppe je nach der Anzahl der ersetzten Hydroxyle wieder in weitere Abtheilungen zerfällt.

Aus einer einbasischen Säure kann dieser Auffassung gemäss nur ein Monamid entstehen. Die Ameisensäure HCOOH geht in das Formamid $HCO-NH_2$ über.

Mehrbasische Säuren hingegen liefern uns zunächst zwei Hauptklassen von Derivaten. Ziehen wir die einfachste dieser Säuren, die Oxalsäure

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH, \end{array}$$

in Betracht, so gelangen wir durch den Austausch eines der darin enthaltenen Hydroxyle durch die Amidgruppe zu einer Verbindung der Formel

$$\begin{array}{l} CO \,.\, OH \\ | \\ CO \,.\, NH_2, \end{array}$$

welche auf Grund der einen noch vorhandenen, nicht in Reaction getretenen Carboxylgruppe immer noch als Säure anzusehen ist.

Findet dagegen die Substitution an beiden Hydroxylen statt, so schwindet der saure Charakter und man erhält einen neutralen Körper der Formel:

$$\begin{array}{l} CO \,.\, NH_2 \\ | \\ CO \,.\, NH_2. \end{array}$$

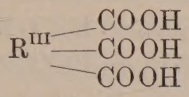
Die durch Amidirung der Oxalsäure entstandenen Körper heissen:

a) $\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CONH_2 \end{array}$ Oxaminsäure,

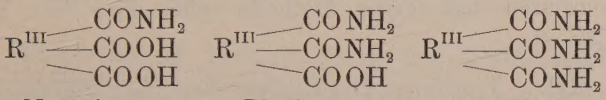
b) $\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array}$ Oxamid.

Derselbe Austausch findet in ausgedehnterem Masse an den Hydroxylen der Säuren höherer Basicität

statt, so dass z. B. dreibasische Säuren der allgemeinen Formel:



folgende drei Amidderivate liefern:



Monaminsäure Diaminsäure Triamid.

Amide mehrbasischer Säuren entstehen also, wenn sämmtliche Hydroxyle derselben durch Amidgruppen vertreten werden; Aminsäuren hingegen, wenn dieser Austausch sich nur auf einen Theil der Hydroxylgruppen bezogen hat.

Die Amide werden je nach der Basicität der zu Grunde gelegten Säuren als Mono-, Di- und Triamide bezeichnet, während bei den Aminsäuren sich dasselbe Nomenclaturprinzip nach der Anzahl der in der Säure vorhandenen Amidgruppen richtet.

Säureamide sind auf folgende Weisen darstellbar:

I. durch die Einwirkung von Ammoniak auf die neutralen Aether der Säuren[1]):

$$RCOOC_2H_5 + NH_3 = RCONH_2 + C_2H_5(OH).$$

Diese Methode hat bisher nur mit wasserlöslichen Aethern gute Resultate geliefert; auf die in Wasser unlöslichen Aether reagirt selbst starkes Ammoniak fast garnicht[2]).

---

[1]) Bauhof: Schweigger's Journal für Chem. u. Phys. XIX, 313.

[2]) Hofmann: Ber. 15, p. 977.

II. Durch die Einwirkung von Ammoniak auf die Säurealoide bezw. Anhydride[3]):

a) $R.COCl + 2NH_3 = R.CONH_2 + NH_4Cl$

b) $(R.CO)_2O + 2NH_3 = RCO.NH_2 + RCO_2NH_4$.

Zur Darstellung der Amide hochmolekularer Carbonsäuren hat diese Methode gute Resultate geliefert[4]).

III. Trockene Destillation der Ammoniaksalze der betreffenden Säuren[5]). Dieses nach folgendem Schema:

$$R.CO_2NH_4 = RCONH_2 + H_2O$$

verlaufende Verfahren lieferte sehr schlechte Ausbeuten, bis es durch Hofmann[6]) dahin modificirt wurde, dass die trockenen Ammoniaksalze im Einschussrohr mehrere Stunden auf 230° erhitzt werden. Diese abgeänderte Methode hat sich als sehr zweckmässig erwiesen, und sind danach von dem letztgenannten Forscher eine grosse Anzahl von Amiden der aliphatischen Reihe dargestellt worden.

IV. Durch Erhitzen der Fettsäuren mit Rhodankalium[7]).

$$2\,R.COOH + CNSK = RCONH_2 + RCOOK + COS.$$

Dieses Verfahren, welches nur für Fettsäuren Anwendung finden kann, da diejenigen der aromatischen Reihe durch solche Behandlung in Nitrile

---

[3]) Liebig u. Wöhler: Ann. 3, p. 262.

[4]) J. Krafft u. B. Schauffer: Ber. 15, p. 1728.

[5]) Dumas: Ann. de chim. et phys. (2) 44, p. 142.

[6]) Hofmann: Ber. 15, p. 799.

[7]) Letts: Ber. 5, p. 669.

übergehen würden, liefert sehr geringe Ausbeuten. Etwas bessere wurden durch die Einwirkung von Rhodanammonium auf die Säuren erhalten[8]).

V. Durch die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die Nitrile:

$$R.CN + H_2O = R.CONH_2.$$

Mittelst dieser Methode wurde das Trichlormilchsäureamid aus dem Chloralcyanhydrat dargestellt[9]).

Ich beabsichtige im Folgenden zunächst die Diamide nebst deren Beziehungen zu dem von mir untersuchten Oxalendiamidoxim näher zu betrachten.

Die Diamide kommen mit Ausnahme des Harnstoffes in der Natur nicht fertig gebildet vor. Wir sind desshalb zur Gewinnung derselben auf die chemischen Synthesen beschränkt, und zwar unter Anwendung der allgemeinen, von mir schon beschriebenen Methoden.

Auf etwaige Ausnahmen sowie auf andere, für einzelne Diamide eigenthümliche Bildungsweisen werde ich im Laufe dieser Skizze an passender Stelle aufmerksam machen. Die Zahl derjenigen Diamide, welche die besondere Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gelenkt haben, ist nicht eine sehr grosse, obgleich schon ziemlich viele dieser Körper sowohl in der aliphatischen, sowie in der aromatischen Reihe dargestellt worden sind.

---

[8]) Schulze: Journal Pr. Chemie N.F. 27, p. 512—517.

[9]) Pinner u. Fuchs: Ber. 10, p. 1061.

Näher untersucht sind bis jetzt nur wenige, unter welchen die Diamide der Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure, vor allem aber der Harnstoff und das ihm nahe verwandte Dicyandiamid, eine hervorragende Bedeutung gewonnen haben.

Aus der Verschiedenheit dieser Typen ergiebt sich eine allgemeine Behandlung derselben als unzweckmässig. Ich wende mich daher zunächst dem uns seiner Bedeutung gemäss am nächsten liegenden Harnstoffe zu.

Das Diamid der hypothetischen Kohlensäure

$$CO<^{OH}_{OH},$$

der Harnstoff

$$CO<^{NH_2}_{NH_2},$$

wurde im Jahre 1773 durch Rouelle als Bestandtheil des Harnes entdeckt; von weit höherem Interesse ist jedoch die, etwa ein halbes Jahrhundert später aufgefundene Synthese des Carbamids aus cyansaurem Ammonium. Durch dieses Verhalten des cyansauren Ammoniums wurde zugleich die bis dahin allgemein gültige Ansicht, die organischen Verbindungen seien auf künstlichem Wege nicht darstellbar, umgestossen. Der Harnstoff kommt als solcher im Harne der Säugethiere, im Blut, Schweiss und in der Galle vor. Synthetisch ist er uns auf folgende Weise zugänglich gemacht worden.

I. Die älteste und zugleich interessanteste Bildungsweise des Harnstoffes ist die soeben angeführte,

von Wöhler[10]) zuerst beobachtete Umlagerung des cyansauren Ammoniums:

$$CON \,.\, NH_4$$

geht durch Verdunsten seiner wässerigen Lösung in

$$CO{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

Harnstoff über.

II. Durch die Einwirkung von Ammoniak auf die neutralen Kohlensäureäther oder die Chlorkohlensäureäther[11]):

a) $$CO{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 = CO{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + C_2H_5(OH)$$

b) $$CO{<}\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} + 3NH_3 = CO{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + C_2H_5(OH) + NH_4Cl.$$

III. Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Cyanamid[12]):

$$CN \,.\, NH_2 + H_2O = CO{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2.\end{matrix}$$

IV. Sehr leicht ist die Darstellung des Harnstoffes durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes Phenylcarbonat[13]).

Schliesslich lässt sich der Harnstoff durch Zersetzung einer grossen Anzahl von stickstoffhaltigen Verbindungen gewinnen. Er krystallisirt in langen bei 132° schmelzenden, leicht in Wasser löslichen

---

[10]) Wöhler: Pogg. Ann. 12, p. 53.
[11]) Natanson: Ann. 98, p. 287.
[12]) Cloëz u. Cannizaro, Ann. 78, p. 230.
[13]) Ber. 17, p. 1286.

Prismen und wird durch Erhitzen mit Wasser über 100° in seine Componenten gespalten.

$$CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + H_2O = CO_2 + 2\,NH_3.$$

Eine andere Zersetzung dagegen erleidet er durch Erhitzen für sich allein auf 170°. In diesem Falle bildet sich unter Ammoniakentwickelung Biuret

$$C_2H_5N_3O_2.$$

Das Biuret ist das Amid der Allophansäure

$$CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NHCOOH \end{matrix}$$

und entsteht aus dessen Ester nach der für die Amide allgemeinen Darstellungsmethode durch Behandlung mit Ammoniak.

Durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom wird das Biuret zum Theil wieder in Harnstoff zurückgeführt.

Der Harnstoff bildet eine Reihe gut krystallisirender Salze, verbindet sich aber trotz seiner zwei Amidgruppen nur immer mit einem Aequivalent der betreffenden Säuren. Die zusammengesetzten Harnstoffe theilen sich, je nachdem der Amidwasserstoff durch Alkohol- oder Säureradikale ersetzt ist, in zwei Hauptklassen, in die alkylirten Harnstoffe und in die Ureide.

I. Alkylirte Harnstoffe.

Wirken die Cyansäureäther auf Ammoniak, so erhalten wir die einfach substituirten Harnstoffe[14]).

$$CON \,.\, C_2H_5 + NH_3 = CO < \begin{matrix} NH - C_2H_5 \\ NH_2. \end{matrix}$$

---

[14]) Wurtz, Comptes rendus 27, p. 241 u. 32, p. 414.

Wenden wir substituirte Ammoniake an, so gelangen wir zu dialkylirten Harnstoffen, an deren beiden Amidgruppen je ein Alkylrest substituirt ist.

$$CONC_2H_5 + NH_2C_2H_5 = CO < \begin{matrix} NHC_2H_5 \\ NHC_2H_5. \end{matrix}$$

Dieselbe Reaktion verläuft in zwei Phasen, wenn die Cyansäureäther mit Wasser erwärmt werden[15]):

1. $CO : NC_2H_5 + H_2O = NH_2C_2H_5 + CO_2.$

2. $CO : NC_2H_5 + NH_2C_2H_5 = CO < \begin{matrix} NHC_2H_5 \\ NHC_2H_5. \end{matrix}$

Dieselben Verbindungen können auch durch die Einwirkung von Harnstoffchloriden auf Amine[16]) erhalten werden, nach dem allgemeinen Schema:

a) $CO < \begin{matrix} NH_2 \\ Cl \end{matrix} + NH_2R = CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NHR \end{matrix} + HCl,$

b) $CO < \begin{matrix} NHR \\ Cl \end{matrix} + NH_2R = CO < \begin{matrix} NHR \\ NHR \end{matrix} + HCl.$

Handelt es sich darum, beide Wasserstoffe ein und derselben Amidgruppe durch zwei Alkylreste zu ersetzen, so bedient man sich der secundären Aminbasen und der Cyansäure[17]).

$$CONH + NH(C_2H_5)_2 = CO < \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ NH_2 \end{matrix} + HCl.$$

Dreifach alkylirte Harnstoffe gewinnen wir in ähnlicher Weise wie die mono- und dialkylirten aus den

---

[15]) loc. cit.
[16]) Michler, Ber. 9, p. 396.
[17]) Voljard, Ann. 129, p. 348.

Cyansäureäthern durch Anwendung der secundären Aminbasen

$$CO : NC_2H_5 + NH(C_2H_5)_2 = CO < \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ NH\,C_2H_5 \end{matrix}.$$

Auch hier führen die Harnstoffchloride zum selben Ziele[18]).

$$CO < \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ Cl \end{matrix} + NH_2\,C_2H_5 = CO < \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ NH\,C_2H_5 \end{matrix} + HCl.$$

Vierfach substituirte Harnstoffe entstehen durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Benzollösungen der secundären Amine[19]).

$$COCl_2 + 2\,NH(C_2H_5)_2 = CO < \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Gemischte, d. h. zwei verschiedene Alkoholradikale enthaltende Derivate können ebenfalls nach obigen Methoden erhalten werden:

$$CO\,NC_2H_5 + NH_2\,CH_3 = CO < \begin{matrix} NH(C_2H_5) \\ NH(CH_3) \end{matrix}.$$

Die substituirten Harnstoffe sind ihrem Verhalten nach dem Harnstoffe an die Seite zu stellen. Mit Ausnahme der vierfach substituirten sind es feste krystallinische Körper, welche durch Erhitzen mit Alkalien eine Zersetzung in ihre Componenten erleiden. Sie liefern demgemäss Kohlensäure und Ammoniak bezw. Aminbasen. Die symmetrisch disubstituirten Derivate gehen unter dem Einflusse der

---

[18]) Michler, Ber. 9, p. 396.

[19]) Ibidem 8, p. 1665.

salpetrigen Säure in Nitrosokörper über. So gewinnen wir durch die Einwirkung dieser Säure auf eine ätherische Lösung des symmetrischen Diäthylharnstoffes den Nitrosodiäthylharnstoff[20])

$$CO < \begin{matrix} NH\,(C_2\,H_5) \\ N\,(NO)\,(C_2\,H_5), \end{matrix}$$

ein Oel, welches unter 0° C. zu Tafeln erstarrt und durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure in Diäthylsemicarbazid[21]),

$$CO < \begin{matrix} NH\,(C_2\,H_5) \\ N\,(NH_2)\,C_2\,H_5, \end{matrix}$$

übergeht.

Mit den Aldehyden geht der Harnstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen ein, welche je nach der Anzahl der in Reaktion gezogenen Harnstoffmoleküle verschiedene Typen darstellen; so gelangen wir durch die Einwirkung von Acetaldehyd auf eine alkoholische Harnstofflösung zu dem Aethylidenharnstoff

$$CO < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > CH - CH_3.$$

Zu einem eigenthümlichen Abkömmlinge des Harnstoffes wurde Schiff[22]) durch die Einwirkung von Glyoxal auf diesen geführt.

$$\begin{matrix} COH \\ | \\ COH \end{matrix} + 2\,CO\,(NH_2)_2 = C_2\,H_2\,(CO\,N_2\,H_2)_2 + H_2\,O.$$

---

[20]) Zotta, Ann. 179, p. 101.
[21]) Fischer, Ann. 199, p. 283.
[22]) Ann. 189, p. 157.

Dieser, als Acetylenharnstoff bezeichnete Körper entsteht auch durch Erhitzen eines Gemisches von Trichlormilchsäure, Harnstoff und Wasser[23]) und tritt je nach der Darstellungsmethode in einer weissen und einer gelben Modifikation auf.

Aus der wässerigen, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten Lösung von 1 Th. Glyoxal und 2 Th. Harnstoff scheiden sich z. B. weisse Krystalle[24]) des Acetylenderivates ab, während die Mutterlauge die gelbe Modifikation liefert[25]).

Durch Erhitzen des Glyoxals mit Harnstoff auf 100° wird nur das gelbe Produkt gewonnen, welches jedoch durch Kochen mit verdünnten Säuren wieder in den weissen Acetylenharnstoff übergeführt werden kann[26]).

II. Säurederivate des Harnstoffs. Ureide.

Die Monosubstitutionsprodukte werden durch die Einwirkung der Säurechloride bezw. Anhydride auf die Harnstoffe gewonnen[27]).

$$CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + ROCl = CO < \begin{matrix} NH.RCO \\ NH_2 \end{matrix} + HCl.$$

Alkylirte Säurederivate entstehen in analoger Weise aus den alkylirten Harnstoffen und ausserdem durch die Einwirkung von 1 Mol. alkalischen Broms auf

---

[23]) Pinner, Ber. 18, p. 1997
[24]) loc. cit.
[25]) Ber. 11, p. 1784.
[26]) loc. cit.
[27]) Ann. 92, p. 405.

2 Mol. eines Säureamids[28]). Methylacetylharnstoff wird demgemäss nach der in zwei Phasen verlaufenden Reaktion auf folgende Art gewonnen:

a) $CH_3\,CO\,NH_2 + 2\,Br = CH_3\,CO\,NH\,Br + H\,Br$,

b) $CH_3\,CO\,NH\,Br + CH_3\,CO\,NH_2 + Na\,OH$

$$= CO < \begin{matrix} NH\,CH_3 \\ NH\,CO\,CH_3 \end{matrix} + H_2\,O + Na\,Br.$$

Eine zwei- oder mehrfache Substitution durch Säurereste im Harnstoff entsteht nicht auf diese Weise. Zur Gewinnung solcher Derivate bedient man sich der Einwirkung von Phosgen auf die Säureamide und erhält somit aus Acetamid den Diacetylharnstoff

$$CO < \begin{matrix} NH\,CO\,CH_3 \\ NH\,CO\,CH_3. \end{matrix}$$

Die durch einbasische Säuren substituirten Harnstoffe sind feste Körper, welche sich in ihrem Verhalten gegen Alkalilaugen den Alkoholderivaten an die Seite stellen. Sie geben mit Säuren keine Salze. Die zweibasischen Säuren liefern uns eine sehr grosse Reihe von Harnstoffderivaten, welche durch Austausch der Säureradikale gegen zwei Wasserstoffatome des Harnstoffs entstehen.

So liefert die Oxalsäure den Oxalylharnstoff

$$CO < \begin{matrix} NH\,CO \\ NH\,CO, \end{matrix}$$

die Malonsäure den Malonylharnstoff

$$CO < \begin{matrix} NH-CO \\ NH-CO \end{matrix} > CH_2,$$

---

[28]) Hofmann, Ber. 15, p. 2725.

die Mesoxalsäure das Alloxan

$$CO < \begin{matrix} NH-CO \\ NH-CO \end{matrix} > CO.$$

Diese Ureide besitzen alle sauren Charakter, welcher durch die an Carbonyle gebundenen zwei Imidgruppen, deren Wasserstoffe des Austausches gegen Metalle und Alkoholradikale fähig sind, bedingt wird. Brom-, Nitro-, Amido- und Isonitrosoderivate werden aus solchen Ureiden gewonnen, welche am Säurerest vertretbaren Wasserstoff haben. Die Ureide gehen unter der Einwirkung von Alkalien in die Ursäuren über.

$$CO < \begin{matrix} NH.CO \\ NH.CO \end{matrix} \quad \text{in} \quad CO < \begin{matrix} NH-CO-COOH \\ NH_2 \end{matrix}$$

Oxalylharnstoff — Oxalursäure.

Weitere Einwirkung der Alkalien bewirkt die Spaltung der Ursäuren in Harnstoff bezw. in Zersetzungsprodukte desselben und in die betreffende Säure. Diese Ureide sind eigentlich Harnsäurederivate; das Alloxan z. B. ist neben Harnstoff durch Oxydation dieser Säure erhalten worden.

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C_5 H_4 N_4 O_3} + O + H_2 O = \underset{\text{Alloxan.}}{C_4 H_2 N_2 O_4} + CO N_2 H_4$$

Der Oxalylharnstoff,

$$CO < \begin{matrix} NH.CO \\ NH.CO, \end{matrix}$$

welcher als Typus dieser Verbindungen angesehen werden kann, wurde im Jahre 1838 zuerst von Liebig und Wöhler[29]) durch die Oxydation der Harnsäure

[29]) Ann. 26, p. 241.

mittelst Salpetersäure gewonnen. Als Zwischenprodukt bildet sich bei der Reaktion zuerst Alloxan. Die Parabansäure entsteht auch direkt aus ihren Componenten Harnstoff und Oxalsäure durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemenge dieser beiden Körper. Sie ist als eine zweibasische Säure aufzufassen. Alkalien bewirken ihre Spaltung in Oxalsäure und Harnstoff, während als Zwischenprodukt die Oxalursäure

$$CO < \begin{matrix} NH-CO-COOH \\ NH_2 \end{matrix}$$

entsteht.

Die ziemlich unbeständigen Salze der Parabansäure gehen durch die Behandlung mit Wasser in Salze der Oxalsäure über. Trockenes Ammoniak führt die Säure in das Amid der Ursäure, das Oxaluramid

$$CO < \begin{matrix} NH-CO-CO\,NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

über[30]).

Die leichte Ersetzbarkeit des Sauerstoffs durch Schwefel hat uns auch in der Harnstoffreihe zu Thioderivaten geführt.

Der Thioharnstoff

$$CS < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

wurde im Jahre 1869 von Reynolds[31]) nach einem, der von Wöhler entdeckten Umwandlung des Ammo-

[30]) Strecker, Ann. 113, p. 47.
[31]) Ann. 150, p. 224.

niumcyanats in Harnstoff, analogen Verfahren durch Erhitzen des Rhodanammoniums zuerst dargestellt.

$$CNSNH_4 = CS < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Kurz darauf gelangte Glutz[32]) zu demselben Körper bei der Einwirkung von Jodwasserstoff oder Zinn und Salzsäure auf Persulfocyansäure, wobei im ersten Falle das jodwasserstoffsaure, im zweiten das chlorwasserstoffsaure Salz des Thioharnstoffes entsteht.

$$\left.\begin{matrix} CSH_2N \\ H_2 \end{matrix}\right\} NHJ \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} CSH_2N \\ H_2 \end{matrix}\right\} NHCl$$

oder allgemein formulirt

$$C_2H_2S_3N_2 + 2\,H = CS < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + CS_2.$$

Nach einer von Baumann[33]) stammenden Methode entsteht der Schwefelharnstoff auch dann, wenn Schwefelwasserstoff durch eine zweckmässig mit etwas Ammoniak versetzte ätherische Lösung von Cyanamid oder über diesen Körper in geschmolzenem Zustande geleitet wird. Durch Erhitzen des Thioharnstoffes über seinen bei 170° liegenden Schmelzpunkt, oder seiner wässerigen Lösung auf 140° wird Rhodanammonium regenerirt[34]). Längeres Erhitzen auf 170 bis 180° bewirkt vollständige Spaltung in thiokohlensaures Ammonium und sulfocyansaures Guanidin.

$$5\,(CSN_2H_4) = 2\,CNSH\,(CH_5N_3) + CS_3\,(NH_4)_2.$$

---

[32]) Ann. 154, p. 39.
[33]) Ber. 6, p. 1 u. 8, p. 26.
[34]) Ann. 150, p. 229.

Zum Nachweis des Thioharnstoffes übergiesst man denselben mit Salpeteräther und fügt zur Lösung Eisenchlorid. Es entsteht dann in Folge des gebildeten rhodansauren Ammoniums die bekannte Rhodanreaktion[35]).

Thioharnstoff wird durch die Behandlung mit Quecksilberoxyd in der Kälte in Cyanamid[36]), in der Wärme hingegen in Dicyandiamid[37]) übergeführt.

$$2\,CS{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,HgO$$
$$= 2\,HgS + 2\,H_2O + CNNH_2.$$

Substituirte Thioharnstoffe werden in analoger Weise, wie dies bereits oben bei den substituirten Harnstoffen angegeben, aus den Senfölen[38]) und Ammoniak bezw. Aminbasen gewonnen.

$$CSNC_2H_5 + NH_3 = CS{<}\begin{matrix}NHC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$$

$$CSNC_2H_5 + NH_2(C_2H_5) = CS{<}\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHC_2H_5.\end{matrix}$$

Wird der Sauerstoff des Carbonyls im Harnstoff gegen die Imidgruppe (NH) ausgetauscht, so gelangt man zu dem Imidoharnstoff

$$HN:C{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2.\end{matrix}$$

Die Entdeckung dieses Körpers verdanken wir Strecker[39]), welcher bei der schon von Unger mit

---

[35]) Ann. 179, p. 112.
[36]) Ber. 13, p. 100.
[37]) Ber. 2, p. 605.
[38]) Ber. 1, p. 27.
[39]) Ann. 118, p. 159.

anderem Erfolge ausgeführten Oxydation der normalen Harnbestandtheile: Xanthin, Guanin etc. aus der Mutterlauge der dabei gebildeten Parabansäure neben Oxalursäure und Xanthin eine neue Base isolirte. Er schilderte den Vorgang folgendermassen

$$C_5 H_5 N_5 O + H_2 O + O_3 = CH_5 N_3 + CO_2 C_3 H_2 N_2 O_3$$

und belegte den bei dieser Reaktion aus dem Guanin entstandenen Imidoharnstoff seinem Ursprunge gemäss mit dem noch jetzt allgemein beibehaltenen Namen Guanidin.

Hofmann gebührt das Verdienst, uns dieses neue Harnstoffderivat zuerst durch die Synthese zugänglich gemacht zu haben. Zwei Methoden führten ihn zu diesem Ziele.

I. Die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpikrin im Rohr bei 100°[40])

$$CCl_3 NO_2 + 3 H_3 N = CH_5 N_3 HCl + 2 HCl + HNO_2.$$

II. Die Einwirkung von Ammoniak auf Orthokohlensäureäther bei 150°[41])

$$C(C_2 H_5)_4 O_4 + 3 H_3 N + H_2 O = CH_5 N_3, H_2 O + 4 C_2 H_5 OH.$$

Die am meisten gebräuchliche Darstellungsmethode des Guanidins beruht auf seiner Abscheidung aus dem durch Erhitzen des Rhodanammoniums auf 180 bis 190° gewonnenen Rhodansalze, wobei als Zwischenprodukt der Thioharnstoff sich bildet.

---

[40]) Ber. 1, p. 145.
[41]) Ann. 139, p. 111.

$$2\begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}>CS=\begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}>C:NH,\ CNSH+H_2S.$$

Besonders interessant sind diejenigen Darstellungsmethoden, welche auf seine nahe Verwandtschaft mit den Cyanamiden hindeuten: So erhalten wir Guanidin und substituirte Guanidine durch die Einwirkung von Ammoniak bezw. substituirten Ammoniaken auf Cyanamid:

$$C{=}N{-}NH_2+NH_3=CN_3H_5$$

$$C{=}N{-}NH_2+NH_2R=CN_3H_4R$$

oder aus Guanylharnstoff, dem Amidin des Dicyandiamids,

$$HN:C<\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}.CO.NH_2,$$

durch die Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali[42]). Ebenso wie das Guanidin aus Thioharnstoff entsteht, so kann es auch mittelst verdünnter Schwefelsäure in Harnstoff wieder zurückgeführt werden[43]).

$$CN_3H_5+H_2O=CO(NH_2)_2+NH_3.$$

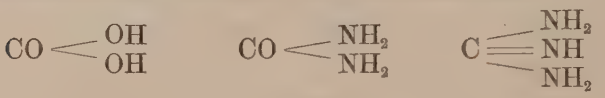
Durch diese Umwandlungen wird die Auffassung des Guanidins als Imidderivat des Harnstoffs berechtigt. Die ausführlichen Arbeiten Wallach's[44]) lassen indess dieses Derivat als Amidin der Kohlensäure

$$CO<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

---

[42]) Baumann, Ber. 7, p. 1766.
[43]) Ber. 6, p. 1372.
[44]) Ber. 7 u. folg.

erscheinen, eine Ansicht, welche sich aus den Beziehungen zwischen diesem Körper und dem Harnstoffe ebenfalls ergiebt, denn nach der Definition des eben genannten Forschers[45]) sind die Amidine: „Säureamide, in welchen der Sauerstoff des Amides durch die zweiwerthige Gruppe (NR″) vertreten wird“.

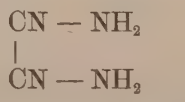


Säure Amid Amidin.

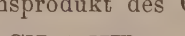
Ich werde diese Körperklassen nebst ihren Beziehungen zu den Diamiden der Fettsäuren später eingehender betrachten.

Durch den Austausch eines Wasserstoffatoms im Guanidin durch die Cyangruppe (CN) gelangt man zu dem Cyanguanidin, in welchem Bamberger[46]) das schon erwähnte Dicyandiamid zu finden glaubt.

Das Dicyandiamid



ist als Polymerisationsprodukt des Cyanamids



anzusehen, aus dessen mit Ammoniak versetzter wässeriger Lösung es durch Eindampfen in Form einer Wasser und Alkohol löslichen, bei 205° schmelzenden Masse gewonnen wird[47]). Es krystallisirt in dünnen

---

[45]) Ann. 184, p. 121.
[46]) Ber. 16, p. 1460.
[47]) Haag. Ann. 122, p. 22.

rhombischen Blättern, und wird durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Melamin verwandelt[48]).

Unter der Einwirkung verdünnter Säuren addirt das Dicyandiamid Wasser und liefert somit den Guanylharnstoff[49]).

$$HN : C < \begin{matrix} NH_2 \\ NH : CO . NH_2. \end{matrix}$$

Die von Bamberger[50]) näher untersuchte Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Dicyandiamid führte denselben zu dem schon von Rathke[51]) durch Entschwefelung des Thiocarbamids dargestellten Guanylthioharnstoff.

$$HN : C < \begin{matrix} NH_2 \\ NH . CS . NH_2. \end{matrix}$$

Dieser Körper entsteht, wenn das Dicyandiamid einige Tage mit gesättigtem Schwefelwasserstoff bei 60—70° digerirt wird; dagegen findet die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam statt. Wurde der Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung bei einer 60° übersteigenden Temperatur angewandt, so war neben der Bildung von Guanylthioharnstoff ein Auftreten von Rhodanammonium und Schwefelharnstoff wahrzunehmen. Den Untersuchungen desselben Forschers[52]) gemäss wird das Dicyandiamid durch Wasser selbst bei einer Temperatur

---

[48]) Journal Pr. Chem. (II) 13, p. 330.
[49]) loc. cit. (2).
[50]) loc. cit. (1).
[51]) Ber. 11, p. 962.
[52]) Ber. 16, p. 1460.

von 150° nicht zersetzt. Bei 15 bis 20stündigem Erhitzen des Körpers mit der 12fachen Menge Wassers im Rohr auf 160—170° bildet sich eine Säure, welche nach dem Neutralisiren des durch die Reaktion stark alkalisch gewordenen Röhreninhaltes mittelst Essigsäure in weissen voluminösen Flocken gewonnen wird.

Die Entstehung des neuen als Dicyandiamidcarbonsäure bezeichneten Produktes verläuft in zwei Phasen, indem zuerst ein Theil des Ausgangskörpers in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, während ein anderer die abgespaltene Kohlensäure zur Erzeugung des Ammoniaksalzes der Säure wieder in Anspruch nimmt.

1. $C_2 H_4 N_4 + 4 H_2 O = 2 CO_2 + 4 NH_3$.

2. $2 C_2 H_4 N_4 + 2 CO_2 = 2 C_3 H_4 N_4 O_2 NH_3 + 2 NH_3$.

Die, gewöhnlichen Lösungsmitteln unzugängliche, in Wasser sehr wenig lösliche Säure wird von ihrem Entdecker als eine Amidosäure geschildert, deren Verhalten zu demjenigen der von Liebig studirten Zersetzungsprodukte des Melamins, Ammelins und Ammelids in naher Beziehung steht; jedoch ist ihre Identität mit der in Frage kommenden Melanurensäure $C_3 H_4 N_4 O_2$ noch nicht definitiv erwiesen. Die Dicyandiamidcarbonsäure kann auch durch 6 bis 8stündiges Erhitzen im Rohr des Dicyandiamids mit Ammoniumcarbonat erhalten werden.

Zink und Salzsäure reduciren Dicyandiamid in der Kälte zu Ammoniak und Methylamin, während Salzsäure allein bei gewöhnlicher Temperatur seinen

Uebergang in Guanylharnstoff, bei einer auf 130—140° gesteigerten Temperatur dagegen in einen, leicht in Alkalien und Säuren löslichen, zur eben beschriebenen Dicyandiamidcarbonsäure in naher Beziehung stehenden Körper bewirkt. Ueber die Constitution dieses letztgenannten Produktes fehlen weitere Angaben[53]). Das Dicyandiamid wird durch Erwärmen mit Barytwasser in Harnstoff, Kohlensäure und Ammoniak gespalten[54]).

Ueber die Constitution des Dicyandiamids hat sich eine Discussion entsponnen, welche noch zu keiner endgültigen Entscheidung geführt zu haben scheint.

Baumann[55]) schloss aus dem Uebergange dieses Körpers durch Wasseraddition in den nach der Formel

$$O : C<\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\Big(\ C<\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\ \Big)$$

zusammengesetzten Guanylharnstoff, dass ihm die Constitution

$$NH : C<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C : NH$$

zukommen müsse. Nach der, dieser Auffassung entgegengestellten Cyanguanidin-Formel

$$NH : C<\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}.\ CN$$

Bamberger's[56]) ergiebt sich hingegen die Entstehung

---

[53]) Bamberger, Ber. 16, p. 1462.
[54]) Ber. 20, p. 68.
[55]) Ber. 7, p. 447.
[56]) Ber. 16, p. 1462.

des Guanylharnstoffs aus Dicyandiamid einfach aus dem Uebergange der Cyangruppe des letztgenannten Körpers in den Harnstoffrest ($CONH_2$):

$$HN:C<\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}.(CN)+H_2O=HN:C<\begin{matrix}NH\\NH(CONH_2).\end{matrix}$$

Zugleich weist dieser Forscher auf die dem soeben formulirten Vorgange analogen Additionen von Schwefelwasserstoff und Ammoniak unter Bildung von Guanylthioharnstoff resp. Guanylguanidin hin:

1. $$HN:C<\begin{matrix}NH_2\\NH.CN\end{matrix}+H_2S=HN:C<\begin{matrix}NH_2\\NH(CS.NH_2)\end{matrix}$$

2. $$HN:C<\begin{matrix}NH_2\\NHCN\end{matrix}+NH_3=HN:C<\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}(CNH.NH_2)$$

und verwirft die Formel

$$HN:C<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C:NH$$

auf Grund der Entstehung des Dicyandiamids durch die Entschwefelung des Guanylthioharnstoffs; denn ebenso, wie aus dem Schwefelharnstoff und dessen Substitutionsprodukten durch Schwefelwasserstoffentziehung Körper entstehen, welche, je nachdem der Schwefel sich mit den Wasserstoffatomen eines der Stickstoffatome vereinigt, oder von jedem der Stickstoffe ein Wasserstoffatom loslöst, als Abkömmlinge des Cyanamids

$$CN.NH_2$$

oder Carbodiimids

$$C<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}$$

anzusehen sind,

1. $SC<^{NH_2}_{NH\,C_6H_5} = H_2S + CN\,.\,NHC_6H_5$

2. $SC<^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5} = HHS + C<^{NC_6H_5}_{NC_6H_5},$

so müsste auch dem Dicyandiamid, je nach Art der Entschwefelung, die Constitution entweder als

$CN-NH\left(C<^{NH}_{NH_2}\right)$ Guanylcyanamid oder als

$C<^{NH}_{N}\left(C<^{NH}_{NH_2}\right)$ Guanylcarbodiimid

zugesprochen werden[57]).

Der Ansicht Bamberger's gemäss steht ausserdem die Cyanguanidin-Formel mit der Bildung des Dicyandiamids aus Cyanamid mehr im Einklang, wie die andere, von Baumann vorgeschlagene; eine Auffassung, welche in der analogen Bildung des Guanidins und Dicyandiamids aus dem Monamid ihre Berechtigung finden soll:

$$NC-NH_2 + NH_3 = NH:C<^{NH_2}_{NH_2}$$

$$NC-NH_2 + NC-NH_2 = NH:C<^{NH_2}_{NH}\,.\,(CN).$$

Dieser Meinung Bamberger's pflichtet Rathke[58]) bei, indem er auf die Thatsache hinweist, dass gewisse, in zwei zweiwerthige Gruppen zu theilende Verbindungen, wie $H_2 = O$, $NH = H_2$, $CO = O$ auf solche Weise sich an das Cyan addiren, dass die eine

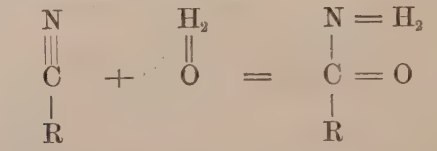
---

[57]) Bamberger loc. cit.

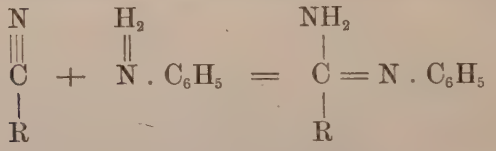
[58]) Rathke, Ber. 18, p. 3105.

dieser Gruppen an das Kohlenstoffatom, die andere hingegen an das Stickstoffatom tritt, wobei die dreifache Bindung der zwei Atome zur einfachen wird. Er führt unter anderen folgende Beispiele an:

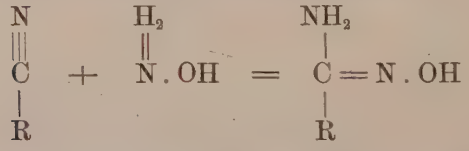
I. Anlagerung von H_2O



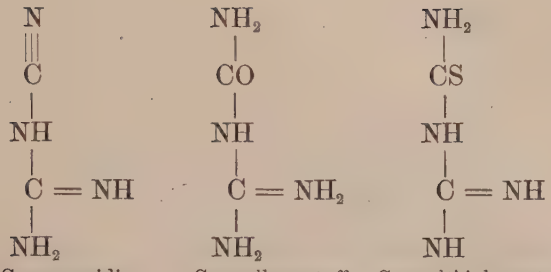
II. Anlagerung von NH_3 bezw. von Aminen



III. Anlagerung von Hydroxylamin

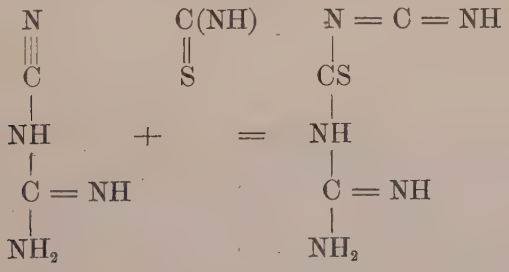


und will den allgemeinen Verlauf dieser Reaktionen auf den von Bamberger schon ausgeführten Uebergang des Dicyandiamids in Guanylharnstoff und Guanylthioharnstoff durch Addition von Wasser und Schwefelwasserstoff zur Bekräftigung der Guanidinformel ausdehnen, wie folgt:

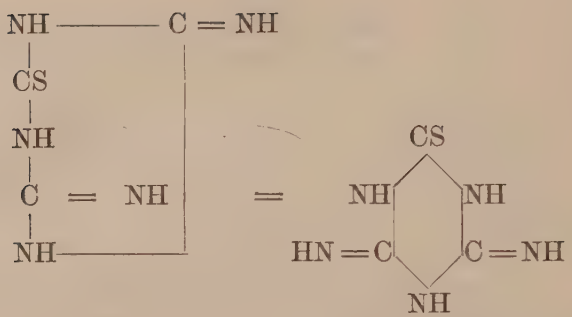


Cyanguanidin, Guanylharnstoff, Guanylthioharnstoff.

Zugleich weist er auf das durch Eindampfen eines Gemisches von Dicyandiamid, Rhodanammonium und Salzsäure erhaltene Thioammelin[59]) hin, dessen Entstehung analog der von Bamberger allerdings noch nicht sicher festgestellten Bildung der Melanurensäure aus demselben Diamid durch Aufnahme von Kohlensäure zu formuliren sei. Denn die Sulfocyansäure, wie er weiter ausführt, muss ähnlich dem Wasser oder Ammoniak in die zwei Gruppen S und C(NH) zerfallen, welche mit dem Kohlenstoff bezw. Stickstoff des Cyans in Bindung treten, während unter Wanderung eines Wasserstoffatomes Ringschliessung stattfindet.

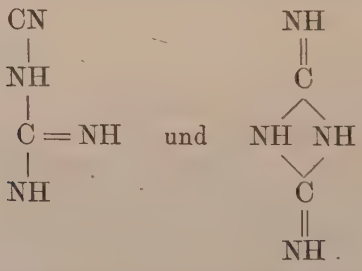


[59]) loc. cit.



Thioammelin.

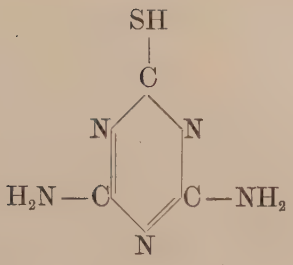
Gerade diese Bildung des Thioammelins und der Melanurensäure aus dem Dicyandiamid legt nach der Ansicht desselben Forschers[60]) der von Hofmann kurz vorher angenommenen „normalen“ Constitution des Ammelins grosse Schwierigkeiten in den Weg, aus dem Grunde, weil keine der mit dieser Ansicht in Einklang stehenden Formeln des Dicyandiamids:



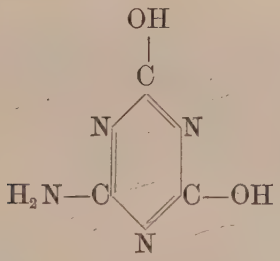
ohne eine Verschiebung der Wasserstoffatome in die „normalen“ Formeln des Thioammelins

---

[60]) Ber. 18, p. 2781.



oder der Melanurensäure

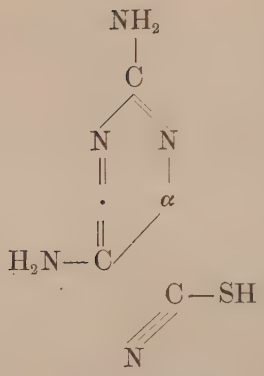


übergehen kann.

In einer späteren Mittheilung über die Constitution der Cyanursäure weist Hofmann[61]) zur Vertheidigung seiner Ansicht darauf hin, dass im Gegentheil die Bildung des Thioammelins sich gerade sehr leicht aus einem Dicyandiamid „normaler" Constitution ergiebt, indem eine Wanderung des Wasserstoffs zwischen den Stickstoffatomen nicht beansprucht, trotzdem aber den Rhodansäureelementen, dem folgenden Schema gemäss,

---

[61]) Ber. 19, p. 2084.



ein Eintritt in das bei α geöffnete Dicyandiamidmolekül gestattet wird.

Im Anschluss[62]) hieran erwähnt derselbe Forscher, dass die Bildung der Melanurensäure aus dem „normalen“ Dicyandiamid zwar nicht so ungezwungene Erklärung finden könne, dass aber auch ein solcher Ursprung dieser Säure nicht mit Sicherheit angesprochen würde, da bis jetzt zur Feststellung ihrer Identität mit der Dicyandiamidcarbonsäure[63]) keine weiteren Versuche vorlägen. Auf Grund dieser verschiedenen Ansichten wäre mithin die Constitution des Dicyandiamids noch als unentschieden zu betrachten.

Ich wende mich nun einer anderen Gruppe der Amidabkömmlinge, nämlich den Amiden wahrer zweibasischer Säuren zu, in welchen die Affinitäten einer zweibasischen organischen Gruppe durch je einen

---

[62]) loc. cit.

[63]) Bamberger, Ber. 16, p. 1460.

Atomcomplex der Formel ($CO-NH_2$) gesättigt sind. Eine solche Constitution zeigt z. B. das Amid der Malonsäure

$$CH_2 < \begin{matrix} CO-NH_2 \\ CO-NH_2. \end{matrix}$$

Im Jahre 1817 legte Bauhof[64]) durch seine der Wirkung von Ammoniak auf Oxalsäureäther entstammende Synthese des Oxamids die Grundlage zur Darstellung dieser Körper, während Dumas einige Jahre später die Bildung desselben Amids durch Wasserabspaltung aus dem Ammoniaksalze der Säure folgen liess[65]).

Liebig[66]) überzeugte sich durch die Wiederholung des Bauhof'schen Versuches von der Richtigkeit dieser Synthese und identificirte das so gebildete Oxamid mit dem von Dumas auf andere Art gewonnenen Produkte.

Zur Gewinnung der Diamide ist fast ausschliesslich die erste und älteste Methode mittelst des neutralen Säureäthers und Ammoniak noch in Anwendung. Die Reaktion verläuft glatt; es braucht in den meisten Fällen nur der Aether mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak geschüttelt zu werden, worauf entweder gleich oder nach einiger Zeit sich das gewünschte Diamid ausscheidet.

L. Henry[67]) fand bei der Anwendung dieser Methode zur Amidirung zweibasischer Fettsäuren, dass

---

[64]) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. 19, p. 313.
[65]) Ann. Chim. et Phys. (II) 44, p. 142.
[66]) Ann. Chem. Pharm. 60, p. 129.
[67]) Comptes rendus 100, p. 943.

die Aether der niedrigsten Glieder dieser Reihe schnell mit Ammoniak reagiren, während die Einwirkung mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Säuren immer träger wird. In einigen Fällen ist auch das Säurechlorid anstatt des Aethers angewandt worden, so z. B. zur Darstellung des Isophtalamids[68])

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,NH_2 \\ CO\,NH_2 \end{matrix} \quad (1.3),$$

indess ist der bei dieser Reaktion gebildete Salmiak schwer von den wasserlöslichen Diamiden zu trennen.

Durch Erhitzen der trockenen Ammoniaksalze sind auch Diamide dargestellt worden, von welchen jedoch diejenigen, deren Amidgruppen durch vier Kohlenstoffatome von einander getrennt sind, leicht in Imide übergehen

$$R'' < \begin{matrix} CO\,NH_2 \\ CO\,NH_2 \end{matrix} \qquad R'' < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NH$$

Amid — Imid.

Ueber die Beziehungen dieser beiden Körperklassen zu einander giebt Menschutkin Folgendes[69]) an: Das Succinimid wird unter der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei 100° schnell in das Amid verwandelt:

$$C_2H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NH + NH_3 = C_2H_4 < \begin{matrix} CO\,NH_2 \\ CO\,NH_2 \end{matrix}.$$

Bei einer Temperatur von 200° tritt hingegen eine Spaltung dieses Körpers in Succinimid und Ammoniak

---

[68]) Beyer, J. Pr. Chem. (II) 22, p. 352.
[69]) Ann. 162, p. 181.

ein, eine Thatsache, welche zeigt, dass die Imide als die beständigste Form dieser Klasse von Derivaten anzusehen sind. Speziellere Bildungsweisen sind bisher nur zur Darstellung des Oxamids angewandt worden. Nach Radziszewski[70]) geht das Cyan sofort in dieses Amid über, wenn seiner Lösung in Wasserstoffsuperoxyd etwas Kalilauge zugefügt wird:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CN \end{array} + H_2O_2 = \begin{array}{l} CO\,NH_2 \\ | \\ CO\,NH_2. \end{array}$$

Dasselbe Amid entsteht auch als Produkt der Einwirkung von Aldehyd auf eine wässerige Cyanlösung[71])

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CN \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO-NH_2 \\ | \\ CO-NH_2. \end{array}$$

Ferner durch die Oxydation von Blutlaugensalz durch Salpetersäure[72]) und aus Cyankalium, Braunstein und Schwefelsäure[73])

$$2\,CNH + H_2O + O = C_2O_2(NH_2)_2.$$

Am leichtesten gewinnt man das Oxamid durch Erhitzen von Ammoniumoxalat.

Die Diamide sind gut krystallisirende neutrale Körper. Mit Metallen gehen sie Verbindungen ein, indem dieselben an Stelle des Wasserstoffs der Amidgruppen treten. So entsteht Quecksilbermalonamid

$$CH_2 < \begin{matrix} CO\,NH \\ CO\,NH \end{matrix} > Hg,$$

---

[70]) Ber. 18, p. 355.
[71]) Liebig, Ann. 113, p. 246.
[72]) Playfair, J. 1849, p. 293.
[73]) Attfield, Ann. 128, p. 128.

wenn eine wässerige Lösung des Amides mit frischgefälltem Quecksilberoxyd erhitzt wird[74]).

Aus den Diamiden erhalten wir durch Austausch des Amidwasserstoffes gegen organische Radikale Derivate, welche den substituirten Harnstoffen analog constituirt sind, an Zahl und Bedeutung jedoch denselben nachstehen. Diese Körper entstehen aus den Aethern durch die Einwirkung des Ammoniaks oder der Aminbasen:

$$CH_2 < \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix} + 2\,NH_3 = CH_2 < \begin{matrix} CO\,NH\,CH_3 \\ CO\,NH\,CH_3 \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Aus den substituirten Oxaminsäureäthern und Ammoniak[75]).

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CO\,NH\,C_6H_5 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CO\,NH\,C_6H_5 \\ | \\ CO\,NH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Gemischte, d. h. zwei verschiedene Reste enthaltende Substitutionsprodukte werden aus den substituirten Oxaminsäureäthern mittelst Aminbasen gewonnen[76]):

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CO\,NH\,C_6H_5 \end{matrix} + NH_2C_2H_5 = \begin{matrix} CO\,NH\,C_6H_5 \\ | \\ CO\,NH\,C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Durch vorsichtiges Erwärmen der Diamide mit

---

[74]) Ber. 17, p. 133.
[75]) Klinger, Ann. 184, p. 279.
[76]) Wallach, Ann. 184, p. 66.

1 Mol. Anilin wird der Phenylrest einmal eingeführt unter Bildung der monophenylirten Diamide

$$R < \begin{matrix} CO\,NH_2 \\ CO\,NC_6H_5. \end{matrix}$$

Wirken dagegen 2 Mol. Anilin bei Siedetemperatur auf die Säuren oder deren Amide, so tritt ein Phenylrest an Stelle je eines Wasserstoffatoms an beide Amidgruppen, und es resultiren die Anilide[77]):

$$R < \begin{matrix} CO\,NH\,C_6H_5 \\ CO\,NH\,C_6H_5. \end{matrix}$$

Zum selben Ziele hat das Erhitzen der Anilinsalze der betreffenden Säuren geführt[78]):

$$\begin{matrix} COOH\,NH_2\,C_6H_5 \\ | \\ COOH\,NH_2\,C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CO\,NH\,C_6H_5 \\ | \\ CO\,NH\,C_6H_5 \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Die den Aniliden nahe verwandten Anilsäuren der allgemeinen Formel

$$R < \begin{matrix} CO\,NH\,C_6H_5 \\ COOH \end{matrix}$$

werden durch Kochen von Anilin[79]) mit der betreffenden Säure im Ueberschuss gewonnen. Sie entstehen ebenfalls, wenn die monophenylirten Diamide mit Kalkmilch behandelt werden[80]):

$$2\left(CH_2 < \begin{matrix} CO\,NH_2 \\ CO\,NH\,C_6H_5 \end{matrix}\right) + Ca(OH)_2$$
$$= (C_6H_5\,NH\,CO\,CH_2\,COO)_2\,Ca + 2\,NH_3.$$

[77]) Ber. 17, p. 134, 135.
[78]) Gerhardt, Ann. 60, p. 308.
[79]) Ann. 68, p. 15.
[80]) Ann. 162, p. 180. Ber. 17, p. 135.

Bei höherer Temperatur gehen die Anilsäuren durch Wasserabspaltung in die Anile über:

$$R < \begin{matrix} CO\,NH\,C_6H_5 \\ COOH \end{matrix} = R < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NC_6H_5 + H_2O.$$

Diese Körper stehen zu den monophenylirten Diamiden in derselben Beziehung, wie die Imide zu den Diamiden. Denn Succinamid und Monophenylsuccinamid entstehen durch die Einwirkung von Ammoniak bei niedriger Temperatur auf Succinimid bezw. Succinanil; bei höherer Temperatur hingegen werden die beiden letztgenannten Körper aus den ersteren regenerirt dadurch, dass dieselben eine Spaltung in Succinimid bezw. Succinanil und Ammoniak erleiden[81]).

Substitutionsprodukte der Diamide, in denen zwei Wasserstoffatome durch einen zweibasischen organischen Rest vertreten sind, werden durch die Einwirkung der Diamine auf die Diamide oder die Säureäther gewonnen. So gelangte Hofmann[82]) zu dem Aethylenoxamid,

durch Vermischen von alkoholischem Aethylendiamin mit Oxaläther.

Durch Kochen mit Wasser, Alkalien oder Säuren erleiden die Diamide den für diese Körperklasse charakteristischen Zerfall in Säure und Ammoniak,

---

[81]) Menschutkin, Ann. 162, p. 181.
[82]) Ber. 5, p. 247.

$$R < \begin{matrix} CO\,NH_2 \\ CO\,NH_2 \end{matrix} + 2\,H_2O = R < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 2\,NH_3,$$

eine Spaltung, welche durch die Anwendung der Salpetrigen Säure noch weiter geführt wird, indem das gebildete Ammoniak eine Zersetzung in Stickstoff und Wasser erleidet:

$$R < \begin{matrix} CO\,NH_2 \\ CO\,NH_2 \end{matrix} + 2\,NO_2H = R < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 4\,N + 2\,H_2O.$$

Das Studium der Reaktionen des Bernsteinsäureamids führte Menschutkin zu der Ueberzeugung, dass jedem dieser soeben angeführten Reagentien eine besondere und theilweise auch beschränkte Wirkung zuzuschreiben sei[83]). So bewirkten Alkalien die soeben angedeutete Zersetzung des Bernsteinsäureamids, ohne jedoch einen analogen Zerfall der phenylirten Amide herbeizuführen.

Den Untersuchungen dieses Forschers gemäss führt Calciumhydroxyd das Succinamid in die Succinaminsäure, das Phenylsuccinamid wiederum in die Succinanilsäure über.

a) $2\,C_4H_4O_2(NH_2)_2 + Ca(OH)_2 = (C_4H_4O_3NH_2)_2Ca + 2\,NH_3.$

b) $2\,C_4H_4O_2(C_6H_5 . NH)H_2N + Ca(OH)_2 = (C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 2\,NH_3.$

Salzsäure bewirkt die typische Zersetzung des Succinamids sehr leicht, Schwefelsäure und Salpeter-

---

[83]) Ann. 162, p. 180.

säure dagegen schwer. Salpetrige Säure wirkt nicht in ähnlicher Weise auf das phenylirte Diamid.

Durch Wasser entziehende Mittel werden die Amide in Nitrile übergeführt[84]).

$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} \quad - H_2O = \begin{matrix} CN \\ | \\ CN. \end{matrix}$$

In Folge des glatten Verlaufs dieser Reaktion fand die schon von Gerhardt[85]) gemachte Beobachtung, dass dieser Uebergang durch die Entstehung gechlorter Zwischenprodukte vermittelt würde, keine allgemeine Beachtung, bis im Jahre 1877 Wallach[86]) die in Frage kommenden Reaktionen einer eingehenden Prüfung unterzog.

Seine Versuche haben zunächst ergeben, dass den verschiedenen Wasser entziehenden Mitteln nicht dieselbe, sondern eine ungleiche Wirkung auf Säureamide zuzuschreiben sei.

Phosphorpentachlorid ersetzt zunächst den Sauerstoff dieser Körper durch Chlor,

$$RCONH_2 + PCl_5 = POCl_3 + RCCl_2NH_2,$$

während die so entstandenen, vom genannten Forscher als Amidchloride bezeichneten Körper durch gelindes Erwärmen 1 Mol. Salzsäure verlieren und in Imidchloride der allgemeinen Formel RCCl=NH übergehen. Die aus den letztgenannten Körpern durch

---

[84]) Ber. 2, p. 305.
[85]) Ann. 108, p. 219.
[86]) Ann. 184, p. 1.

abermalige Salzsäureabspaltung entstehenden Nitrile bilden den Schluss dieser Reihe von Reaktionen.

$$R.CCl=NH = R=C\equiv N + HCl.$$

Eingehend sind die substituirten Oxamide von demselben Forscher in Bezug auf ihr Verhalten gegen Phosphorpentachlorid untersucht worden[87]).

Schon im Jahre 1851 hatte Wurtz[88]) vergeblich versucht, dem Diäthyl- und Dimethyloxamid mittelst Phosphorpentoxyd Wasser zu entziehen, ein Misserfolg, von welchem Wallach[89]), welcher diese Versuche wiederholte, ebenfalls betroffen wurde.

Anders gestaltete sich jedoch das Resultat, als derselbe Phosphorpentachlorid in Anwendung brachte.

Werden nämlich 2 Mol. dieses Chlorides mit 1 Mol. Diäthyloxamid durch Schütteln innig vermengt, so verflüssigt sich die Masse ganz allmählich unter Salzsäureentwickelung. Aus der schwach gelb gefärbten klaren Lösung war mittelst Wasserzusatz Diäthyloxamid zu regeneriren. Der Verlauf der Reaktion ist aus folgenden Gleichungen ersichtlich:

$$\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ | \\ CONHC_2H_5 \end{matrix} + 2\,PCl_5 = \begin{matrix} CCl_2NHC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NHC_2H_5 \end{matrix} + 2\,POCl_3.$$

Aus dem gebildeten Diäthyloxamidchlorid bildet sich zunächst durch Abspaltung von Salzsäure das Diäthyloximidchlorid.

---

87) Ann. 184, p. 1.

88) Ann. de Chim. et Phys. 30, p. 490.

89) loc. cit. (1).

$$\begin{array}{l} CCl_2\,NH\,C_2H_5 \\ | \\ CCl_2\,NH\,C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CCl\,NC_2H_5 \\ | \\ CCl\,NC_2H_5 \end{array} + 2\,HCl.$$

Die Rückverwandlung beider Chloride in das Diäthyloxamid findet sofort auf Wasserzusatz folgendermassen statt:

$$\begin{array}{l} CCl_2\,NH\,C_2H_5 \\ | \\ CCl_2\,NH\,C_2H_5 \end{array} + 2\,H_2O = \begin{array}{l} CO\,NH\,C_2H_5 \\ | \\ CO\,NH\,C_2H_5 \end{array} + 4HCl.$$

$$\begin{array}{l} CCl\,NC_2H_5 \\ | \\ CCl\,NC_2H_5 \end{array} + 2\,H_2O = \begin{array}{l} CO\,NH\,C_2H_5 \\ | \\ CO\,NH\,C_2H_5 \end{array} + 2\,HCl.$$

Schwaches Erwärmen des in Phosphoroxychlorid gelösten, vor Feuchtigkeit sorgfältig abgeschlossenen Diäthyloximidchlorids bewirkt abermalige Salzsäureabspaltung, während sich die Lösung immer dunkler färbt. Das nach Trennung vom Phosphoroxychlorid erhaltene, eine helle ölige Flüssigkeit darstellende Endprodukt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthyloxamid ist von ihrem Entdecker als Chloroxaläthylin bezeichnet worden. Das letzte Stadium der Reaktion wäre folgendermassen zu schildern[90]):

$$C_6H_{10}Cl_2N_2 - HCl = C_6H_9ClN_2.$$

Die anderen substituirten Oxamide, wie Dimethyloxamid, Methyläthyloxamid verhalten sich in ganz analoger Weise, indem Chloroxalmethylin $C_4H_5ClN_2$ und Chloroxalmethäthylin $C_5H_7ClN_2$ gebildet werden.

Als Endprodukte der Einwirkung wasserentziehen-

---

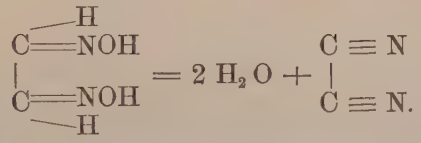
[90]) loc. cit.

der Mittel auf die nicht substituirten Amide sind die Nitrile anzusehen, demgemäss finden sich auch die den Diamidabkömmlingen zweibasischer Säuren entsprechenden Dinitrile der allgemeinen Formel

$$R < \begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}$$

vor. Wie schon vorhin bemerkt, erhielt Henry das Cyan durch Wasserentziehung aus dem Oxamid, wobei er sich des Phosphorpentasulfids bediente[91]). Diese Methode hat jedoch zur Darstellung der Dinitrile keine allgemeine Anwendung gefunden.

Lach[92]) gelangte auf ähnliche Weise durch Behandlung des Glyoxims mit Essigsäureanhydrid zu dem Nitril der Oxalsäure.



Dinitrile können ausserdem nach folgenden Methoden dargestellt werden.

I. Durch Destillation der disulfonsauren Alkalisalze mit Cyankalium[93]).

$$C_6H_4(SO_3K)_2 + 2\,CNK = C_6H_4(CN)_2 + 2\,K_2SO_3.$$

Die halogensubstituirten benzolsulfonsauren Alkalisalze erleiden eine ähnliche Umwandlung, indem das Cyan an Stelle des Halogens tritt[94]).

---

[91]) Ber. II, p. 305.
[92]) Ber. 17, p. 1571.
[93]) Ber. 8, p. 1481.

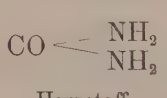
$$C_6H_4BrKSO_4 + 2\,KCN = C_6H_4(CN)_2 + KBr + 2\,K_2SO_3.$$

II. Durch Erhitzen der halogensubstituirten Kohlenwasserstoffe in alkoholischer Lösung mit Cyankalium[95]).

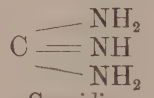
$$C_2H_4Br_2 + 2\,KCN = C_2H_4(CN)_2 + 2\,KBr.$$

Das Bernsteinsäurenitril ist ausserdem auch noch durch die Elektrolyse des cyanessigsauren Kaliums dargestellt worden[96]).

Die Dinitrile sind mit Ausnahme des gasförmigen Cyans theils flüssige, theils feste Körper. Alkalien bewirken ihre Spaltung in Säure und Ammoniak. Das Cyan geht bei dieser Behandlung in Oxamid über. Von den zahlreichen Abkömmlingen der Nitrile haben besonders ihre Verbindungen mit Ammoniak und substituirten Ammoniaken allgemeines Interesse beansprucht; und zwar fordert in erster Linie eine den Amiden sowie Nitrilen gleich verwandte Körperklasse zur Betrachtung auf, nämlich die Amidine, welche zu den Amiden in demselben Verhältniss stehen wie das Guanidin zu dem Harnstoff. Die Amidine sind also Amide, in welchen der Sauerstoff durch die Imidgruppe vertreten ist.



Harnstoff



Guanidin.

---

[94]) Ann. 180, p. 92.

[95]) Ann. 118, p. 374 u. 121, p. 154.

[96]) Moore, Ber. 4, p. 520.

Oxamid Oxamidin.

Als Ausgangspunkt zur Darstellung dieser Körper haben sowohl die Amide wie auch die Nitrile gedient, aus welchen sie direkt gewonnen werden können. Indirekt sind sie darstellbar:

a) Aus den Amiden mittelst der schon erwähnten Amid- und Imidchloride[97]) und

b) Aus den Nitrilen durch weitere Behandlung der aus diesen gewonnenen Imidoäther[98]).

Wirkt eine Ammoniakbase NHR″ auf ein Amidchlorid $RCCl_2NHR'$, so spaltet sich immer erst Salzsäure ab unter Bildung eines Körpers der Formel RCCl=NR′; schliesslich tritt der Ammoniakrest an Stelle des Chlors:

Körper dieser Constitution waren zwar schon vorher auf anderem Wege gewonnen worden, indess nahm die allgemeine Bedeutung dieser von Wallach als Amidine bezeichneter Derivate ihren Ursprung in der eben entwickelten Synthese, durch welche genannter Forscher zum eingehenden Studium der Amidine angeregt wurde.

---

[97]) Wallach, Ann. 184, p. 122.

[98]) Pinner, Ber. XVI, p. 361.

Andere Forscher haben uns folgende Methoden zur Darstellung dieser Körper an die Hand gegeben:

Hofmann durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf ein Gemisch von Säureamiden und Aminen[99]):

$$CH_3C \begin{cases} NHC_6H_5 \\ O + H_2NC_6H_5 \end{cases}$$

$$= H_2O + CH_3C \begin{cases} NHC_6H_5 \\ NC_6H_5. \end{cases}$$

Weith durch Destillation von Ameisensäure und Anilin[100]):

$$HCCOH + 2\,NH_2C_6H_5$$

$$= 2\,H_2O + CH \begin{cases} NHC_6H_5 \\ NC_6H_5. \end{cases}$$

Ferner sind sie direkt aus den Säureamiden und Thioamiden gewonnen worden. Im ersten Falle durch die Einwirkung von Salzsäure[101])

$$2\,CH_3CONH_2 = CH_3C \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} + CH_3COOH,$$

im zweiten von Ammoniak[102])

$$C_6H_5CSNH_2 + NH_3 = C_6H_5C \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} + H_2S.$$

Eine direkte Bildung der Amidine aus den Nitrilen verdanken wir Wichelhaus[103]), welcher durch Erhitzen

---

[99]) Zeitschr. Chem. 1866, p. 161.
[100]) Ber. 9, p. 458.
[101]) Ber. 15, p. 208.
[102]) Ber. 16, p. 146.
[103]) Ber. 3, p. 4.

derselben mit salzsaurem Ammoniak oder Aminen sein Ziel erreichte:

$$CH_3\,CN + NH_2\,C_6\,H_5 = CH_3 \begin{cases} NC_6\,H_5 \\ NH_2. \end{cases}$$

Die Darstellung von Amidinen zweibasischer Säuren verdanken wir Pinner und Klein[104]), welche, wie schon erwähnt, die Dinitrile als Ausgangspunkt wählten. Durch die Einwirkung von trockener Salzsäure auf ein Gemisch von Aethylencyanid, dem Nitril der Bernsteinsäure, und Alkohol erhielten diese Forscher zuerst den salzsauren Succinimidoäther[105])

$$\begin{array}{l} CH_2 . C \begin{cases} NH \\ OC_2\,H_5 \end{cases} \\ | \\ CH_2 . C \begin{cases} OC_2\,H_5 \\ NH \end{cases} \end{array} , \; HCl,$$

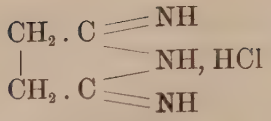
welcher durch wässeriges Ammoniak in das Diamid der Bernsteinsäure, durch alkoholisches Ammoniak hingegen in das salzsaure Succinamidin:

$$\begin{array}{l} CH_2 . C \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} \\ | \\ CH_2 . C \begin{cases} NH_2 \\ NH \end{cases} \end{array} , \; HCl$$

übergeführt wird, welches durch Auflösen in Wasser wiederum eine Spaltung in Salmiak und das salzsaure Succinimidin[106])

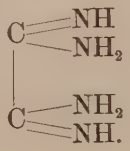
---

104) Ber. 10, p. 1889.
105) ibidem.
106) loc. cit.

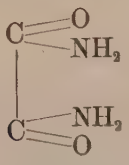


erleidet. Es scheinen also auch in dieser Körperreihe die Imidverbindungen die grösste Beständigkeit zu besitzen.

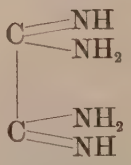
Analoge Versuche in der Oxalsäurereihe führten zu dem Oxamidin[107]):



Dass diese Körper wahre Diamidine sind, erhellt aus einem Vergleiche mit den Diamiden, in welchen die Imidgruppen der ersteren durch Sauerstoff vertreten sind.



Oxamid



Oxamidin.

Schon lange vorher war Hofmann[108]) bei der Einwirkung von Cyan auf organische Basen Körpern begegnet, welche von ihm als Cyanadditionsprodukte erkannt und demgemäss je nach ihrem Ursprung als Cyananilin, Cyantoluidin u. s. w. bezeichnet worden

---

[107]) Ber. 16, p. 1635.
[108]) Ann. 66, p. 129.

sind. Da der erstgenannte dieser Körper, das Cyananilin, mir als Ausgangsmaterial zu dem experimentellen Theil meiner Arbeit diente, so halte ich es für angemessen, an dieser Stelle einiges über seine Constitution zu erwähnen.

Gewisse Umwandlungen dieser Cyankörper veranlassten Wislecenus[109]), dieselben als substituirte Amidine zu betrachten, eine Ansicht, welche in der schon von Hofmann[110]) mittelst Salzsäure bewirkten Umwandlung des Cyananilins in Monophenyl- und Diphenyloxamid ihre Hauptstütze fand[111]):

a) $\begin{matrix} C(NH)(N.C_6H_5H)HCl \\ | \\ C(NH)(N.C_6H_5H)HCl \end{matrix}$ $+ 2H_2O =$ $\begin{matrix} CO.N(C_6H_5)H \\ | \\ CO.N(C_6H_5)H \end{matrix}$ $+ 2NH_4Cl$

Cyananilin — Oxanilid.

b) $\begin{matrix} C(NH)(NC_6H_5.H)HCl \\ | \\ C(NH)(NC_6H_5.H)HCl \end{matrix}$ $+ 2H_2O = NH_4Cl$

Cyananilin

$+ NC_6H_5H_3Cl +$ $\begin{matrix} CO.NC_6H_5H \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}$

Phenyloxamid.

Senf[111]) gelangte auf Grund der von ihm beobachteten Bildung des Oxanilids durch die Einwirkung von Salpetriger Säure auf Cyananilin zu derselben Constitutionsformel für diesen Körper, welche

---

[109]) Wislecenus: Lehrbuch (1874), p. 887.

[110]) loc. cit.

[111]) J. Pr. Chem. N.F. 35, p. 573.

in einer anderen Bildungsweise desselben Bestätigung findet.

Pinner und Klein erhielten, wie vorhin bemerkt, durch die Einwirkung von Ammoniak auf den von ihnen dargestellten Oximidoäther das Oxamidin, indem die beiden Gruppen (C_2H_5O) durch Imidgruppen Vertretung fanden.

Senf[112]) ersetzte in dieser Reaktion das Ammoniak durch Anilin und gewann, seinen Erwartungen gemäss, das Diphenyloxamidin, d. i. Cyananilin. Ein Vergleich dieser beiden analog verlaufenden Reaktionen:

I. $C_2H_5O-C=NH$ / $C_2H_5O-C=NH$ (Oximidoäther) $+ \; 2\,NH_3 =$

$NH_2-C=NH$ / $NH_2-C=NH$ (Oxamidin.) $+ \; 2\,C_2H_5OH$

II. $C_2H_5O-C=NH$ / $C_2H_5O-C=NH$ (Oximidoäther) $+ \; 2\,C_6H_5NH_2 =$

$C_6H_5NH-C=NH$ / $C_6H_5NH-C=NH$ (Cyananilin) $+ \; 2\,C_2H_5OH$

lässt daher das Cyananilin als Diphenyloxamidin erscheinen, denn ebenso wie das Ammoniak den Oximidoäther in Oxamidin umwandelt, so muss auch ein

---

[112]) loc. cit.

substituirtes Oxamidin entstehen, wenn der Platz dieses Reagenzes durch eine Aminbase eingenommen wird.

Eine andere Klasse von Nitrilabkömmlingen verdanken wir den Forschungen Tiemann's[113]) und seiner Mitarbeiter: Es sind dies die Amidoxime, deren Entstehung durch direkte Anlagerung von Hydroxylamin an die Nitrile:

$$RCN + NH_2OH = RC\begin{matrix}NH_2\\NOH\end{matrix}$$

in einer grossen Reihe von sorgfältig durchgearbeiteten Versuchen ihre Bestätigung gefunden hat.

In der letzten Zeit sind nun weitere Versuche unternommen worden, um zu prüfen, inwiefern die, den ebenerwähnten Forschungen entstammenden Reaktionen auch auf Dinitrile Anwendung finden. Auch hier ist der Erfolg nicht ausgeblieben, indem durch eine doppelte Anlagerung von Hydroxylamin an die Cyangruppen Diamidoxime der allgemeinen Formel:

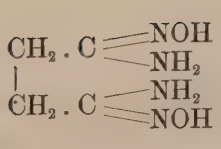
$$\begin{matrix}H_2N\\HON\end{matrix}\!\!>C-R-C<\!\!\begin{matrix}NH_2\\NOH\end{matrix}$$

erhalten worden sind.

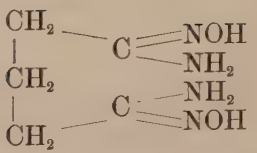
So erhielten in der aliphatischen Reihe F. Sembritzki[114]) aus dem Aethylendicyanid, und J. Biedermann[115]) aus dem Trimethylendicyanid das Succinendiamidoxim resp. Glutarendiamidoxim,

---

[113]) Ber. 17 u. flg.
[114]) Ber. 22, p. 2958.
[115]) Ber. 22, p. 2967.

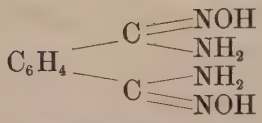


Succinendiamidoxim,

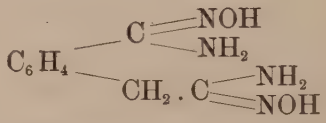


Glutarendiamidoxim,

während in der aromatischen Reihe die Diamidoxime der Isophtal-[116]) und Homoterephtalsäure[117]) in ähnlicher Weise aus den betreffenden Nitrilen gewonnen wurden.

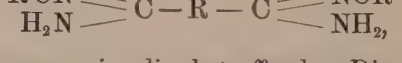


Isophtalendiamidoxim,

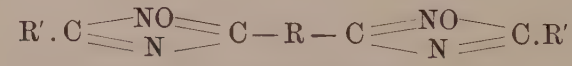


Homoterephtalendiamidoxim.

In ihrem allgemeinen Verhalten sind die Diamidoxime den Monamidoximen vollständig an die Seite zu stellen. Durch Austausch des Oximidwasserstoffes gegen Säurereste entstehen Derivate der allgemeinen Formel:



deren Uebergang in die betreffenden Diazoxime der Formel:



durch Wasserabspaltung, jedoch nicht mit der Leichtigkeit erfolgt, durch welche die Monazoximbildung

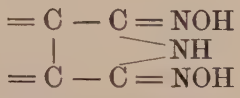
---

[116]) ibid. 22, p. 2976.

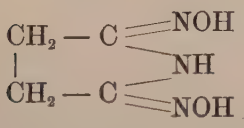
[117]) ibid. 22, p. 2977.

charakterisirt wird. So ist es z. B. nicht gelungen, ein Succinendiazoximäthenyl aus dem betreffenden Säurederivat zu gewinnen[118]).

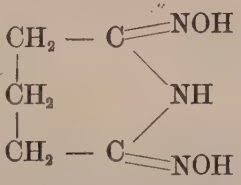
Ein Uebergang in Imidodioxime der allgemeinen Formel:



ist bei denjenigen beobachtet worden, deren Säuren im Stande sind, Imide zu bilden. Diese Imidodioxime, von welchen das aus dem Aethylendicyanid gewonnene Succinenimidodioxim[119]) und das analog constituirte Glutarenimidodioxim[120]):



Succinenimidodioxim,



Glutarenimidodioxim

zu erwähnen sind, entstehen neben den Diamidoximen, von welchen sie nach geeigneten Verfahren getrennt werden können, bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Nitrile.

Die Ausbeute an Imidodioxim ist unter Umständen sehr von der Einwirkungstemperatur der betreffenden Reagentien abhängig. So erhielt J. Sembritzki ausschliesslich Succinenimidodioxim, als die Einwirkung

---

[118]) ibid. 22, p. 2962.
[119]) ibid. 22, p. 2964.
[120]) ibid. 22, p. 2970.

des Hydroxylamins auf eine alkoholische Lösung von Aethylendicyanid bei 60—70° geleitet wurde. Liess er aber das Hydroxylamin auf das Dicyanid bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so resultirte neben wenig Imidodioxim der Hauptmenge nach das Succinendiamidoxim[121]).

Die Imidodioxime sind den Diamidoximen ähnliche Körper, welche sich jedoch dadurch von den letzteren unterscheiden, dass ihre Silbersalze beständiger sind, und dass keine Azoximbildung aus ihnen erfolgt[122]).

Durch die Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. gewisser Dinitrile wird nur eine der vorhandenen Cyangruppen in Reaktion gezogen. So erhielt J. Biedermann[123]) unter Anwendung dieser molekularen Verhältnisse aus dem Trimethylendicyanid ein Derivat, welches in Folge seiner Eigenschaften nicht als Amidoxim, sondern als Umwandlungsprodukt des ihm procentisch gleich zusammengesetzten γ-Cyanbutenylamidoxim angesehen worden ist. Zur Erklärung der allerdings noch nicht sicher festgestellten Constitution dieses mit nur basischen Eigenschaften behafteten Körpers wird eine Wechselwirkung zwischen den im γ-Cyanbutenylamidoxim

$$NC\,.\,CH_2\,CH_2 - CH_2 - C\begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

---

[121]) ibid. 22, p. 2958.
[122]) ibid. 22, p. 2945.
[123]) ibid. 22, p. 2972.

enthaltenen $=(CN)$- und $\left(C \begin{matrix} =NOH \\ -NH_2 \end{matrix}\right)$-Gruppen unter Ringschliessung in Aussicht genommen.

Ein cyanirtes Monamidoxim hat E. Rosenthal[124]) aus dem Cyanbenzylcyanid dargestellt. Von den beiden Formeln, welche für dieses, seinen Eigenschaften gemäss als wahres Amidoxim erwiesene Derivat in Frage kommen konnten:

I. $\overset{4}{N}C \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}H_2 \cdot C(:NOH)(.NH_2)$,

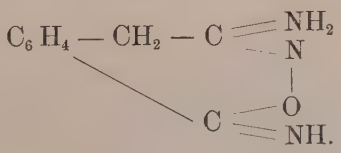
II. $NC \cdot \overset{4}{C}H_2 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2)$

hat sich die erste aus der Entstehung von p-Cyanphenylacetamid

$$NH_2CO-\overset{4}{C}H_2-C_6H_4-\overset{1}{C}N$$

durch die Einwirkung von Salpetriger Säure auf das Amidoxim als richtig ergeben.

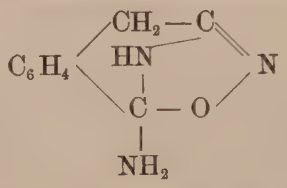
In Folge dessen hat die Bezeichnung als p-Cyanphenyläthenylamidoxim für das Derivat Anwendung gefunden. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf o-Cyanbenzylcyanid[125]) und zwar wie man die Mengenverhältnisse auch wählen mag, verläuft in einem anderen Sinne, indem immer das o-Phtalenamidimidoxim erhalten wird:



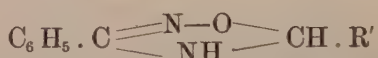
[124]) ibid. 22, p. 2977.
[125]) ibid. 22, p. 2973.

Der leichte Uebergang dieses Körpers, welcher nur basische Eigenschaften hat, mittelst Salpetersäure in Homo-o-phtalsäure führte daher zu dieser, der Bezeichnung angemessenen Constitution.

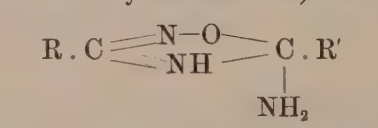
Tiemann[126]) bringt jedoch noch eine andere Formel



für diesen Körper in Vorschlag, welche auf eine nahe Verwandtschaft desselben mit den unlängst dargestellten Hydrazoximen[127])



und den amidirten Hydrazoximen[128]) der Formel



schliessen lässt. Das o-Phtalenamidimidoxim hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das o-Cyanphenyläthenylamidoxim.

$$\overset{2}{N}C - C_6H_4 - \overset{1}{C}H_2 . C(:NOH)(.NH_2).$$

Es wäre demgemäss seine Bildung aus diesem Körper durch eine, der Umwandlung des Cyanbutenyl-

---

[126]) ibid. 22, p. 2945.
[127]) Zimmer, Ber. 22, p. 3140.
[128]) Stieglitz, Ber. 22, p. 3148.

amidoxims analoge Wechselwirkung der Gruppen (CN) und C : (NOH) (NH_2) zu deuten. Indess sind diese Reaktionen noch nicht völlig aufgeklärt. Ich habe demnach auf Anregung des Herrn Prof. Dr. F. Tiemann die Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyananilin einem genaueren Studium unterworfen, und ist es mir hierbei gelungen, das einfach constituirte Diamidoxim, nämlich das von der Oxalsäure derivirende Oxalendiamidoxim

$$\begin{matrix} HON \\ H_2N \end{matrix} \gtrless C - C \lessgtr \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix}$$

darzustellen. Die Darstellungsweise desselben, seine Eigenschaften und einige zu seiner näheren Charakterisirung dienende Derivate sind in dem folgenden experimentellen Theil zusammengestellt. Ich möchte noch vorher kurz bemerken, dass dieses Diamidoxim unabhängig von mir auch auf andere Weise dargestellt worden ist, nämlich von E. Fischer[129]) durch Einleiten von Cyan in eine abgekühlte Hydroxylaminlösung und von J. Ephraim[130]) durch Wechselwirkung zwischen Rubeanwasserstoff und Hydroxylamin.

---

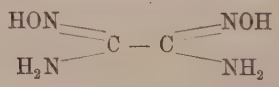
[129]) Ber. 22, p. 1931.
[130]) ibid. 22, p. 2305.

Experimenteller Theil.

Als Ausgangsmaterial folgender Arbeit diente mir das Cyananilin, welches nach dem von Hofmann[1]) stammenden Verfahren durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Anilinlösung darzustellen ist. Das aus seiner Lösung in verdünnter Schwefelsäure durch Ammoniak gefällte, ein schwach gelb gefärbtes, mehliges Pulver darstellende Produkt hat sich für meine Versuche als genügend rein erwiesen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyananilin.

Oxalendiamidoxim



entsteht glatt und in reichlicher Menge bei der Einwirkung von Hydroxylamin, bezw. Hydroxylaminchlorhydrat, auf Cyananilin. Zur Erzielung guter Ausbeuten an Oxalendiamidoxim hat sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste erwiesen:

---

[1]) Annalen 66, p. 129.

Zu einer Lösung von 50 Theilen salzsauren Hydroxylamins in 500 Theilen siedenden 90procentigen Alkohols fügt man allmählich und unter häufigem Umschütteln 100 Theile festen Cyananilins, welche alsbald in Lösung gehen. In die rothe, stark nach Anilin riechende Flüssigkeit trägt man nun eine concentrirte wässerige Lösung des zur Bindung der vorhandenen Salzsäure erforderlichen Natriumcarbonats ein und filtrirt nach nochmaligem Durchschütteln von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab. Erwärmen der Flüssigkeit ist unnöthig. Das anilinhaltige Filtrat wird etwas eingeengt und nach dem Erkalten mehrmals tüchtig geschüttelt, um die Krystallisation des sich in gelben Blättchen abscheidenden Oxalendiamidoxims zu befördern. Nach mehrstündigem Stehen ist die Krystallisation beendet. Zur völligen Reinigung des abgeschiedenen Diamidoxims löst man dasselbe in siedendem Wasser und kocht mit Thierkohle. Bei geringer Abkühlung der filtrirten Lösung krystallisirt der Körper in blendend weissen, concentrisch gruppirten Spiessen. Das reine Oxalendiamidoxim schmilzt bei 196° (uncorr.) unter Gasentwickelung. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation lassen sich durch Eindampfen noch weitere Mengen des Diamidoxims erhalten, welche jedoch durch beigemengtes Oxalenanilidoximamidoxim gewöhnlish stark verunreinigt sind. Auf die Trennung dieser beiden Körper werde ich bei der Beschreibung des letztgenannten zurückkommen.

Das Oxalendiamidoxim ist schwer in Alkohol lös-

lich, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin, wenig löslich in kaltem und leicht löslich in heissem Wasser.

Elementaranalyse:

I. 0,2040 g Substanz lieferten 0,1526 g Kohlensäure und 0,1010 g Wasser.

II. 0,0804 g Substanz ergaben 34,2 ccm Stickstoff bei 26° und 759,5 Barometerstand.

	Theorie		Versuch	
			I	II
C_2	24	20,34	20,40	—
H_6	6	5,09	5,39	—
N_4	56	47,45	—	47,47
O_2	32	27,12	—	—
	118	100,00		

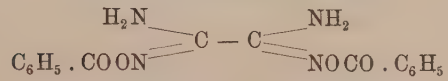
Das Oxalendiamidoxim zeigt alle die charakteristischen Eigenschaften der Amidoxime. Es löst sich in Säuren und Basen.

Aus der concentrirten salzsauren Lösung wird es durch vorsichtiges Neutralisiren mit Natriumcarbonat wieder abgeschieden. Seine wässerige Lösung giebt mit Kupfersulfat einen grasgrünen, flockigen Niederschlag, mit Eisenchlorid, selbst in ganz verdünnten Lösungen, eine tief braunrothe Färbung; Fehling'sche Lösung erzeugt einen schmutzigen Niederschlag.

Das durch Eindampfen des Oxalendiamidoxims mit concentrirter Salzsäure erhaltene salzsaure Salz krystallisirt in feinen weissen Prismen, welche unlöslich in absolutem Alkohol und Aether sind.

Das Oxalendiamidoximchlorhydrat verliert ziemlich leicht einen Theil seiner Salzsäure, weshalb man bei der Analyse desselben gewöhnlich etwas zu niedrige Werthe für Salzsäure erhält.

Dibenzoyloxalendiamidoxim



gewinnt man durch allmähliches Eintragen von fein gepulvertem Oxalendiamidoxim in heisses Benzoylchlorid. Nach beendeter Salzsäureentwickelung lässt man erkalten und übergiesst das Reaktionsprodukt mit Sodalösung behufs Entfernung des überschüssigen Säurechlorides. Das in der Flüssigkeit suspendirte Oel erstarrt alsdann zu harten, gelben Krusten, welche durch Absaugen von der Lösung getrennt und mehrmals mit Wasser ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen löst man den Körper in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, welche Flüssigkeit das selbst bei sorgfältigst geleiteten Operationen in kleiner Menge gebildete Oxalendiazoximdibenzenyl nicht aufnimmt.

Aus der davon abfiltrirten Lösung scheidet sich das Dibenzoyloxalendiamidoxim in Form feiner, schwach gelb gefärbter Blättchen aus, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden und in reinem Zustande bei 217° schmelzen.

Elementaranalyse:

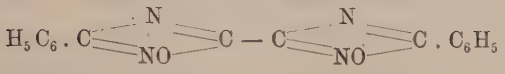
I. 0,1515 g Substanz lieferten 0,3290 g Kohlensäure und 0,0703 g Wasser.

II. 0,1138 g Substanz ergaben 16,5 ccm Stickstoff bei 15° und 764 mm Barometerstand.

	Theorie		Versuch	
			I	II
C_{16}	192	58,91	59,13	—
H_{14}	14	4,29	5,15	—
N_4	57	14,17	—	17,12
O_4	64	19,63	—	—
	326	100,00		

Die beschriebene Verbindung ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer dagegen in Alkohol. Sie ist ziemlich beständig, löst sich weder in Salzsäure, noch Alkalilauge, wird aber von Essigsäure und kalter concentrirter Schwefelsäure in reichlicher Menge aufgenommen, aus welchen Lösungsmitteln sie beim Verdünnen unverändert wieder ausfällt. Bei dem Erhitzen über den Schmelzpunkt habe ich einen Uebergang in das zugehörige Azoxim nicht beobachtet; diese Umwandlung erfolgt dagegen unter den folgenden Bedingungen:

Oxalendiazoximdibenzenyl



entsteht durch längeres Erhitzen des Oxalendiamidoxims mit überschüssigem Benzoylchlorid. Es tritt dabei eine ziemlich heftige Reaktion ein, indem der Kolbeninhalt sich unter Aufschäumen und Entwickelung von Salzsäure roth färbt.

Das durch Sodalösung von überschüssigem Benzoylchlorid befreite Reaktionsprodukt kocht man wiederholt mit Alkohol aus, um Spuren des nicht umgewandelten Dibenzoyloxalendiamidoxims zu entfernen, löst das restirende weisse, krystallinische Pulver in siedendem Chloroform und fügt zur filtrirten Lösung Alkohol in hinreichender Menge, um eine geringe Trübung der Flüssigkeit zu veranlassen. Nach einiger Zeit fällt das gebildete Oxalendiazoximdibenzenyl in Form feiner, weisser Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 246° liegt.

Elementaranalyse:

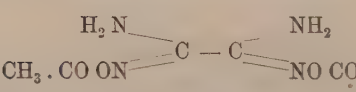
I. 0,1616 g Substanz lieferten 0,3906 g Kohlenstoff und 0,0554 g Wasser.

II. 0,2008 g Substanz ergaben 34 ccm Stickstoff bei 21° und 754 mm Barometerstand.

	Theorie		Versuch	
			I	II
C_{16}	192	66,20	65,92	—
H_{10}	10	3,46	3,80	—
N_4	56	19,31	—	19,21
O_2	32	11,03	—	—
	290	100,00		

Das Oxalendiazoximdibenzenyl zeichnet sich ebenfalls durch grosse, für alle Azoxime charakteristische Beständigkeit aus. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Benzol und Chloroform. Concentrirte Salzsäure und Alkalilauge nehmen das Azoxim nicht auf, dagegen lösen concentrirte Schwefelsäure und Essigsäure reichliche Mengen davon; aus diesen Lösungen fällt es beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Es sublimirt in feinen Nadeln bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt und verträgt mässiges Sieden, ohne dadurch zersetzt zu werden. Von Chromsäuregemisch wird das Azoxim fast garnicht angegriffen, wenn man kurze Zeit damit erhitzt, in welcher Beziehung es sich wesentlich von dem vorher beschriebenen Dibenzoyloxalendiamidoxim unterscheidet, das dadurch leicht zersetzt wird.

Diacetyloxalendiamidoxim.



Behufs Darstellung trägt man in siedendes Essigsäureanhydrid gepulvertes Oxalendiamidoxim in kleinen Portionen ein und lässt die entstandene klare Lösung erkalten. Die abgeschiedenen Nadeln werden nach dem Behandeln mit Sodalösung in siedendem Wasser gelöst, dem man ein wenig Alkohol hinzugefügt hat. Nach dem Erkalten dieser Lösung krystallisirt das Diacetyloxalendiamidoxim in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 184—187° aus.

Elementaranalyse:

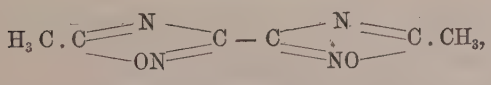
I. 0,2250 g Substanz lieferten 0,2948 g Kohlenstoff und 0,1072 g Wasser.

II. 0,1413 g Substanz lieferten 34,5 ccm Stickstoff bei 16° und 737 mm Barometerstand.

	Theorie		Versuch I	Versuch II
C_6	72	35,63	35,73	—
H_{10}	10	4,98	5,29	—
N_4	56	27,71	—	27,68
O_4	64	31,68	—	—
	202	100,00		

Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Benzol, ist unlöslich in Chloroform, Aether und Ligroin. Es unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Dibenzoyloxalendiamidoxim, dass es von Säuren und Basen leicht zersetzt und in Folge dessen gelöst wird. Bei dem Erhitzen des Diacetyloxalendiamidoxims über den Schmelzpunkt findet Gasentwickelung statt, während ein starker Geruch nach Essigsäure wahrnehmbar ist. Chromsäuregemisch zerstört das Diacetyloxalendiamidoxim. Einen Uebergang in das hierunter zu beschreibende Oxalendiazoximdiäthenyl habe ich bislang nur auf folgendem Wege bewirken können.

Oxalendiazoximdiäthenyl



gewinnt man durch längeres Erhitzen des Oxalendiamidoxims bezw. des soeben beschriebenen Diacetyl-

oxalendiamidoxims mit Essigsäureanhydrid. Die nach dem Erkalten der rothen Lösung abgeschiedene Krystallmasse löst man nach Entfernung der gebildeten Essigsäure durch Sodalösung in siedendem Wasser, fügt ein wenig Alkohol hinzu und entfärbt die Flüssigkeit durch Thierkohle. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das Oxalendiazoximdiäthenyl in weissen Nadeln, welche bei 164—165° schmelzen.

Elementaranalyse:

I. 0,2579 g Substanz lieferten 0,4095 g Kohlensäure und 0,0948 g Wasser.

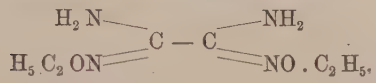
II. 0,1016 g Substanz lieferten 30 ccm Stickstoff bei 14,5° und 745,7 mm Barometerstand.

	Theorie		Versuch	
			I	II
C_6	72	43,37	43,30	—
H_6	6	3,62	4,08	—
N_4	56	33,73	—	34,10
O_2	32	19,28	—	—
	166	100,00		

Das Oxalendiazoximdiäthenyl löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, leichter in Alkohol und Chloroform. In Benzol ist es sehr schwer löslich und wird von Aether und Ligroin garnicht aufgenommen. Das Oxalendiazoximdiäthenyl wird durch concentrirte Säuren und Basen ziemlich leicht zersetzt, in welcher Beziehung es sich wesentlich von dem Oxalendiazoximdibenzenyl unterscheidet. Das

Oxalendiazoximdiäthenyl sublimirt bei Temperaturen nahe unter dem Schmelzpunkt in feinen langen Nadeln.

Oxalendiamidoximdiäthyläther.



Zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Oxalendiamidoxim fügt man 2 Mol. Jodäthyl und die berechnete Menge Natriumäthylat. Nach etwa dreistündigem Sieden am Rückflusskühler engt man die Flüssigkeit bis auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volums ein, versetzt mit Wasser und filtrirt von dem gebildeten weissen, voluminösen Niederschlag ab. Den so gewonnenen Aethyläther wäscht man behufs Entfernung etwa beigemengten Jodnatriums mit kaltem Wasser mehrmals aus, löst in siedendem Alkohol und fügt Wasser hinzu, bis eine schwache Trübung entsteht. Bei längerem Stehen der Flüssigkeit scheidet sich der Oxalendiamidoximdiäthyläther in Form feiner, weisser, verfilzter Nadeln aus, welche nach wiederholter Behandlung auf die soeben angegebene Weise bei 114—115° schmelzen.

Elementaranalyse:

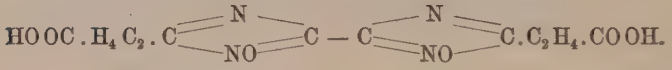
I. 0,1581 g Substanz lieferten 0,2385 g Kohlensäure und 0,1179 g Wasser.

II. 0,1147 g Substanz lieferten 32,5 ccm Stickstoff bei 14° und 743 mm Barometerstand.

	Theorie		Versuch	
			I	II
C_6	72	41,39	41,14	—
H_{14}	14	8,04	8,28	—
N_4	56	32,18	—	32,68
O_2	32	18,39	—	—
	174	100,00		

Der Oxalendiamidoximdiäthyläther ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin. Er zeigt nur basische Eigenschaften. Das durch Eindampfen mit Salzsäure erhaltene salzsaure Salz krystallisirt gut.

Oxalendiazoximdipropenyldi-ω-carbonsäure.



Erwärmt man ein inniges Gemisch von 1 Mol. Oxalendiamidoxim und 2 Mol. Bernsteinsäureanhydrid im Schwefelsäurebade, so tritt zwischen 140 und 150° eine ziemlich heftige Reaktion ein, bei deren Beginn die Flamme sofort zu entfernen ist, da weiteres Erhitzen die Ausbeute an der obigen Säure bedeutend beeinträchtigt. Die unter starkem Aufschäumen zu einer rothen Flüssigkeit geschmolzene Masse lässt man im Bade erkalten und erwärmt dann mit verdünnter Natronlauge. Die Schmelze geht vollständig in Lösung. Durch Ansäuern mit Salzsäure fällt die Dicarbonsäure aus der rothen Lösung als braunes

körniges Pulver, welches sich erst nach längerem Stehen vollkommen ausscheidet. Durch Auskochen dieses Pulvers unter Zusatz von Thierkohle erhält man feine, lange, schwach gelb gefärbte Nadeln. Zur völligen Reinigung krystallisirt man noch zweimal aus siedendem Wasser um und gewinnt schliesslich die neue Säure in fast weissen, unregelmässig gegen 200° schmelzenden Nadeln.

Elementaranalyse:

I. 0,1742 g Substanz lieferten 0,2734 g Kohlensäure und 0,0632 g Wasser.

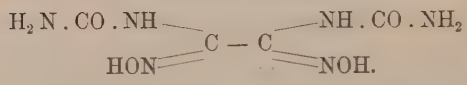
II. 0,1432 g Substanz lieferten 25 ccm Stickstoff bei 14° und 750 mm Barometerstand.

	Theorie		Versuch	
			I	II
C_{10}	120	42,56	42,64	—
H_{10}	10	3,55	4,03	—
N_4	56	19,85	—	20,30
O_6	96	34,04	—	—
	282	100,00		

Die Säure ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Sie löst sich leicht in Alkalilauge und in warmer Sodalösung. Die Alkalimetallsalze sind leicht in Wasser löslich. Aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes fällt auf Zusatz von Kupfersulfatlösung ein körniger, blaugrüner Niederschlag; Silbernitratlösung erzeugt eine weisse, krystallinische Fällung

und Bleiacetatlösung einen weissen, flockigen Niederschlag. Die Säure lässt sich nicht unzersetzt sublimiren; beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geht sie in Lösung, wird aber durch längere Einwirkung derselben allmählich zersetzt.

Oxalendiuramidoxim.



Zur Gewinnung dieses Körpers fügt man eine möglichst concentrirte Lösung von 2 Mol. Kaliumcyanat zu 1 Mol. Oxalendiamidoxim, welches in der erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure gelöst ist, und filtrirt von dem nach kurzem Schütteln entstandenen weissen, mehligen Brei ab.

Durch Umkrystallisiren der so gewonnenen weissen Masse aus stark verdünntem Alkohol erhält man das Oxalendiuramidoxim in feinen, weissen, bei 191 bis 192° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, welche analysenrein sind.

Elementaranalyse:

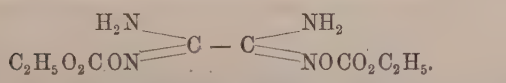
I. 0,2024 g Substanz lieferten 0,1770 g Kohlensäure und 0,0803 g Wasser.

II. 0,1012 g Substanz lieferten 36 ccm Stickstoff bei 15° und 758 mm Barometerstand.

	Theorie		Versuch	
			I	II
C_4	48	23,53	23,75	—
H_8	8	3,93	4,40	—
N_6	56	41,17	—	41,67
O_4	64	31,37	—	—
	204	100,00		

Der Körper ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin. Er wird sowohl von Säuren wie auch von Basen leicht aufgenommen.

Oxalendiamidoximkohlensäureäthyläther.



Diese Verbindung bildet sich, wenn man 1 Mol. trockenes, fein gepulvertes Oxalendiamidoxim mit 2 Mol. Chlorkohlensäureäthyläther 20 Minuten gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Das braune Reaktionsprodukt wird auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen. Zur Reindarstellung löst man die pulverige Masse in siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle, filtrirt und lässt erkalten.

Die Verbindung schiesst aus der wässerigen Lösung in langen, dünnen, weissen, bei 168° schmelzenden Nadeln an, und wird durch nochmaliges Umkrystallisiren rein erhalten.

Elementaranalyse:

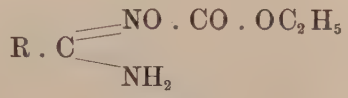
I. 0,1613 g Substanz lieferten 0,2188 g Kohlensäure und 0,0860 g Wasser.

II. 0,1378 g Substanz lieferten 25,5 ccm Stickstoff bei 15° und 753,5 mm Barometerstand.

	Theorie		Versuch	
			I	II
C_8	96	36,65	36,99	—
H_{14}	14	5,34	5,92	—
N_4	56	21,37	—	21,55
O_6	96	36,64	—	—
	262	100,00		

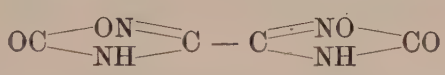
Der Körper ist schwer löslich in heissem und unlöslich in kaltem Wasser. Er löst sich in Alkohol und Aether und wird aus der Benzollösung durch Ligroin gefällt. Er ist löslich in Säuren und Basen. Durch vorsichtiges Neutralisiren seiner concentrirten salzsauren Lösung durch Natriumcarbonat wird der Aether unverändert wieder ausgeschieden. Das Oxalendiamidoxim nimmt bezüglich seines Verhaltens gegen Chlorkohlensäureäthyläther eine Ausnahmestellung den anderen, nach dieser Richtung hin bisher untersuchten Amidoximen gegenüber ein. Dieselben gehen bekanntlich durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther in der Wärme sofort in äusserst beständige, mit stark sauren Eigenschaften behaftete Verbindungen von der allgemeinen Formel:

über, welche aus den im ersten Stadium der Reaktion gebildeten, unbeständigen Amidoximkohlensäureäthern der allgemeinen Formel:



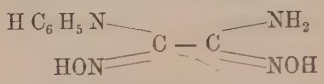
durch Alkoholabspaltung entstehen.

Alle Versuche, den Oxalendiamidoximdikohlensäureäthyläther in eine Verbindung der Formel:



überzuführen, sind bislang gescheitert. Erhitzt man das Oxalendiamidoxim mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthers auf freier Flamme, so tritt nach wenigen Minuten eine heftige Reaktion ein. Aus dem wässerigen Auszuge des braunen Reaktionsproduktes erhielt ich keine Krystalle, während Zusatz von Salzsäure zur Lösung in Natronlauge der von Wasser nicht aufgenommenen schwarzen, schlackigen Masse keine Fällung bewirkte. Es hatte demgemäss die Bildung des Oxalendiimidoximdicarbonyls nicht stattgefunden.

Oxalenanilidoximamidoxim,



entsteht, wie schon bei der Darstellung des Oxalendiamidoxims erwähnt worden ist, als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Cyananilin auf Hydroxylamin. Es ist mir trotz aller Bemühungen nicht gelungen, gute Ausbeuten von diesem Körper zu erhalten. Der folgende Weg führt noch am besten zum Ziele.

In die alkoholische Lösung von 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat trägt man unter Umschütteln allmählich 1 Mol. festes Cyananilin ein, filtrirt, ohne Soda hinzuzufügen oder weiter zu erwärmen, von ausgeschiedenem Salmiak ab und dampft die rothe Flüssigkeit ein, bis Krystalle anfangen sich auszuscheiden. Die nach dem Erkalten ausgefallene, zum grösseren Theile aus Oxalendiamidoxim bestehende Krystallmasse trennt man von der Mutterlauge und dampft die letztere fast zur Trockne ein. Nach längerem Stehen bilden sich Krystalle, welche zum grossen Theile aus Oxalenanilidoximamidoxim bestehen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle schliesslich in Form weisser, sechsseitiger Platten gewonnen werden. Im reinen Zustande schmilzt der Körper gegen 150°. Die Ausbeute ist gering.

Elementaranalyse:

I. 0,1865 g Substanz lieferten 0,3384 g Kohlensäure und 0,0967 g Wasser.

II. 0,2196 g Substanz lieferten 0,3969 g Kohlensäure und 0,1072 g Wasser.

III. 0,1206 g Substanz lieferten 29,9 ccm Stickstoff bei 16° und 754,4 mm Barometerstand.

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C_8	96	49,49	49,48	49,29	—
H_{10}	10	5,16	5,75	5,41	—
N_4	56	28,86	—	—	28,77
O_2	32	16,49	—	—	—
	194	100,00			

Das Oxalenanilidoximamidoxim hat fast genau dieselben Eigenschaften wie das Oxalendiamidoxim, nur ist es leichter in Alkohol löslich, auch scheint es etwas leichter zersetzlich zu sein. Die Fällung mit Kupfersulfat ist nicht so rein in der Farbe wie die des Diamidoxims. Bei dem Erwärmen mit Natronlauge, Alkohol und einigen Tropfen Chloroform entsteht deutlicher Isonitrilgeruch. Das durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure erhaltene salzsaure Salz krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, welche sehr unbeständig sind und an der Luft sich allmählich grün färben.

Die Thatsache, dass das Oxalenanilidoximamidoxim hauptsächlich in den letzten Krystallisationen neben dem Oxalendiamidoxim auftritt, führte mich zuerst zu der Ansicht, dass der erstgenannte Körper aus dem

letzteren durch Einwirkung des durch die Reaktion frei gewordenen Anilins entstehen müsse. Das fast vollkommen gleiche Verhalten beider Körper gegen Lösungsmittel machte die Isolirung des Anilidoximamidoxims sehr schwierig und die Trennung der beiden miteinander nahe verwandten Körper unsicher. Ob die Trennung annähernd gelungen ist, lässt sich um so schwieriger beurtheilen, als selbst Spuren des Anilidoximamidoxims den Schmelzpunkt des Diamidoxims bedeutend herabsetzen. Es ist mir trotz vielfacher Variirung der Versuchsbedingungen nicht gelungen, das Anilidoximamidoxim so leicht rein und in so grosser Ausbeute wie das Diamidoxim zu erhalten. Das Diamidoxim entsteht jedenfalls als Hauptprodukt und krystallisirt zum grössten Theile, seiner schweren Löslichkeit in Alkohol wegen, zuerst ohne Beimengung des leichter löslichen Anilidoximamidoxims aus.

Aus den Krystallisationen, welche beide Verbindungen enthalten, lässt sich das Anilidoximamidoxim am besten auf folgende Weise isoliren: Das Gemisch beider Verbindungen wird in siedendem Alkohol gelöst und etwa ein Viertel des Volums Chloroform hinzugefügt. Nach dem Erkalten fällt das Diamidoxim ziemlich rein, in Form feiner, weisser, glänzender Blätter aus. Durch Eindampfen der davon abfiltrirten Flüssigkeit erhält man wieder ein Gemisch, dem jedoch weniger Diamidoxim beigemengt ist. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens gewinnt man schliesslich ein reines Produkt.

Um zu prüfen, ob das Diamidoxim durch Eindampfen mit freiem Anilin in das Anilidoximamidoxim übergeht, habe ich das reine Diamidoxim in Alkohol gelöst, überschüssiges Anilin hinzugefügt und das Gemisch längere Zeit auf 100° erwärmt. Es war keine Veränderung eingetreten. Versuche, das Diamidoxim durch mehrstündiges Kochen mit reinem Anilin und durch längeres Erhitzen auf 200° im Einschlussrohre mit demselben Körper in das Anilidoximamidoxim überzuführen, misslangen ebenfalls. Entweder gewann ich das Diamidoxim unverändert zurück oder es war anderweitige Zersetzung eingetreten. Bei dem Schmelzen des reinen Diamidoxims mit überschüssigem salzsauren Anilin im Schwefelsäurebade tritt gegen 150° eine heftige Reaktion ein, bei deren Beginn ich sofort den Kolben aus dem Bade entfernen musste. Durch Auskochen der so gewonnenen schwarzen, flockigen Masse mit siedendem Wasser und Eindampfen des Auszuges erhielt ich ein weisses Pulver, welches haudtsächlich aus Salmiak bestand. Diamidoxim war in der wässerigen Lösung dieses Pulvers durch Eisenchloridlösung nicht nachzuweisen und daher völlig zersetzt worden. Aus diesen Versuchen scheint mir mit Bestimmtheit hervorzugehen, dass das Oxalenanilidoximamidoxim sich nicht, wie zuerst vermuthet, indirekt, sondern unter eigenartigen Bedingungen, deren Feststellung allerdings noch nicht gelungen ist, direkt aus Cyananilin und Hydroxylamin bildet.

Von dem Oxalenanilidoximamidoxim habe ich folgende Derivate dargestellt:

Dibenzoyloxalenanilidoximamidoxim,

$$\begin{matrix} HC_6H_5 \cdot N \\ C_6H_5COON \end{matrix} \!\!>\!\!= C - C <\!\!= \begin{matrix} NH_2 \\ NO \cdot CO \cdot C_6H_5, \end{matrix}$$

entsteht, wenn 1 Mol. des Oxalenanilidoximamidoxims mit 2 Mol. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat. Nach längerem Stehen des Reaktionsproduktes mit Sodalösung löst man dasselbe in verdünntem Alkohol und entfärbt die Lösung durch Kochen mit Thierkohle. Das Dibenzoyloxalenanilidoximamidoxim scheidet sich aus der filtrirten Lösung in Form feiner, schwach gelblich gefärbter, verfilzter Nadeln aus. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man den Körper in weissen, bei 189° schmelzenden Nadeln.

Elementaranalyse:

I. 0,1992 g Substanz lieferten 0,4782 g Kohlensäure und 0,0920 g Wasser.

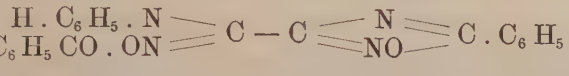
II. 0,1470 g Substanz lieferten 0,3514 g Kohlensäure und 0,0658 g Wasser.

III. 0,2194 g Substanz lieferten 29 ccm Stickstoff bei 26,65° und 758,8 mm Barometerstand.

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C_{22}	264	65,67	65,47	65,19	—
H_{18}	18	4,48	5,10	4,96	—
N_4	56	13,93	—	—	14,70
O_4	64	15,92	—	—	—
	402	100,00.			

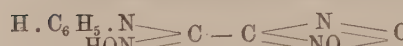
Der Körper ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Er ver-

ändert sich nicht durch kurzes Kochen mit Salzsäure. Bei dem Kochen mit Alkalilauge tritt allmählich Zersetzung ein. Behufs Ueberführung des Körpers in das zugehörige Azoxim von der Formel:



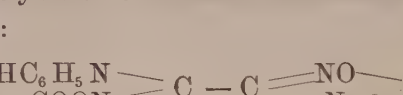
erhitzte ich denselben mehrere Stunden mit Wasser im Einschlussrohr auf 120°, ohne jedoch den gewünschten Erfolg zu erzielen. Auch durch längeres und stärkeres Erhitzen des Oxalenanilidoximamidoxims mit Benzoylchlorid erhielt ich nicht das zu erwartende Azoxim, sondern eine braune, nach Benzaldehyd riechende, zähflüssige Masse, welche nicht zum Erstarren zu bringen war und aus welcher ich durch Behandlung mit Lösungsmitteln einen festen Körper nicht habe isoliren können. Die Ausbeuten an Dibenzoyloxalenanilidoximamidoxim sind nicht so gut, wie man sie bei dem Benzoyliren des Oxalendiamidoxims erhält. Das Oxalenanilidoximamidoxim reagirt träger und zersetzt sich, wie aus vorstehenden Angaben ersichtlich ist, leichter als das Diamidoxim. Bei der Darstellung des Dibenzoyloxalenanilidoximamidoxims darf die Einwirkung des Säurechlorides nur eine gelinde sein, wenn man ein einigermassen reines Produkt gewinnen will.

Oxalenanilidoximazoximäthenyl,



Zur Gewinnung dieses Körpers löst man das Oxalenanilidoximamidoxim in heissem Essigsäureanhydrid, filtrirt von dem nach dem Erkalten ausgeschiedenen Oxalenanilidoximazoximäthenyl ab, wäscht dasselbe wiederholt mit kaltem Wasser aus und löst es in siedendem Wasser, welchem ein wenig Alkohol zugefügt worden ist. Nach dem Erkalten gewinnt man das Anilidoximazoxim in Form weisser, feiner Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 172° liegt.

Die Anilidoxime geben keine Azoxime; es sollte demnach unter den oben angegebenen Bedingungen ein acetylirtes Oxalenanilidoximamidoxim von der Formel:



gebildet werden. Dieses wird voraussichtlich auch in der ersten Phase der Reaktion entstehen. Die Acetylgruppe scheint darin sehr lose gebunden zu sein, da die nachstehenden, bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen unzweideutig auf eine Verbindung von der unter der Ueberschrift angegebenen Formel hinweisen.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind wie folgt:

I. 0,2118 g Substanz lieferten 0,4284 g Kohlensäure und 0,0934 g Wasser.

II. 0,2224 g Substanz lieferten 50,1 mm Stickstoff bei 30° und 762,3 mm Barometerstand.

III. 0,1810 g Substanz lieferten 42,3 ccm Stickstoff bei 28,8° und 760 mm Barometerstand.

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C_{10}	120	55,06	55,16	—	—
H_{10}	10	4,58	4,89	—	—
N_4	56	25,69	—	25,72	25,70
O_2	32	14,67	—	—	—
	218	100,00.			

Das Oxalenanilidoximazoximäthenyl ist fast unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser. Es löst sich in Alkohol, Aether und Benzol und wird sowohl von Basen als auch von Säuren aufgenommen. Es ist nicht so beständig, wie die aus dem Oxalendiamidoxim gewonnenen doppelten Azoxime.

Ein Mono- oder Diacetylderivat des Oxalenanilidoximamidoxims konnte selbst durch sehr gelindes Erwärmen der obigen Verbindung mit Essigsäureanhydrid nicht erhalten werden.

Der experimentelle Theil dieser Arbeit wurde im Wintersemester 1888 und im Sommersemester 1889 im I. Chemischen Laboratorium der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Ferd. Tiemann für seine freundliche Unterstützung und für das bei Abfassung dieser Arbeit mir entgegengebrachte rege Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Der Ammoniak-Soda-Process ist nicht geeignet, das Leblanc'sche Verfahren vollständig zu verdrängen.

II.

Der Magnesia-Gehalt ist nicht allein Ursache für das Treiben des Cements.

III.

Die Erscheinung der Fluorescenz ist nicht nöthigerweise mit einer Verminderung der Schwingungszahlen verbunden.

Vita.

Natus sum Guilelmus Victor Zinkeisen Glasguae anno MDCCCLXV die IX. mensis Februarii, patre Victor, matre Anna e gente Zinkeisen quos adhuc vivos deus benignus mihi servavit. Fidei addictus sum evangelicae.

Litterarum elementis in schola imbutus quae dicitur 'Loretto school' anno h. s. LXXXI Universitatem Glasguensem petii, ubi quatuor per annos versatus sum.

Deinde, gradu Baccalaurei scientiarum impetrato, in Universitatibus Tubingae, Berolini septem per semestria studiis me dedi chemicis, physicis et philosophicis.

Docuerunt me

Dilthey, Gabriel, Kundt, Liebermann, L. Meyer, de Quenstedt, Rammelsberg, Seubert, Tiemann, Weber.

In Laboratoriis virorum praeclarissimorum L. Meyer, R. Weber, A. W. de Hofmann exercitationibus chemicis interfui. Quibus omnibus viris illustrissimis gratias ago quam maximas.